Année 1961 No d' ordre : 131

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'**INGENIEUR-DOCTEUR**

par

Robert CHAPURLAT

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIERE THESE

APPLICATIONS DE L'ADDITION NUCLEOPHILE DES CETONES SATUREES SUR LES CETONES ETHYLENIQUES A L'OBTENTION DE CYCLOHEXENONES SUBSTITUEES.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Octobre 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. J. COLONGE, Président

J. CHOPIN, **J. DREUX** } Membres du Jury

Année 1961 No d' ordre : 131

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'**INGENIEUR-DOCTEUR**

par

Robert CHAPURLAT

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIERE THESE

APPLICATIONS DE L'ADDITION NUCLEOPHILE DES CETONES SATUREES SUR LES CETONES ETHYLENIQUES A L'OBTENTION DE CYCLOHEXENONES SUBSTITUEES.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Octobre 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. J. COLONGE . Président

J. CHOPIN
J. DREUX } Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral
COURTY	Chimie -physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Mathématiques
EYRAUD Ch.	Chimie physique appliquée
JAFFARD	Méthodes mathématiques de la physique
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	TEICHNER	Chimie industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M. P. C.
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS de CECCATY	Zoologie

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S. P. C. N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique générale

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET.

A MONSIEUR J. COLONGE

DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

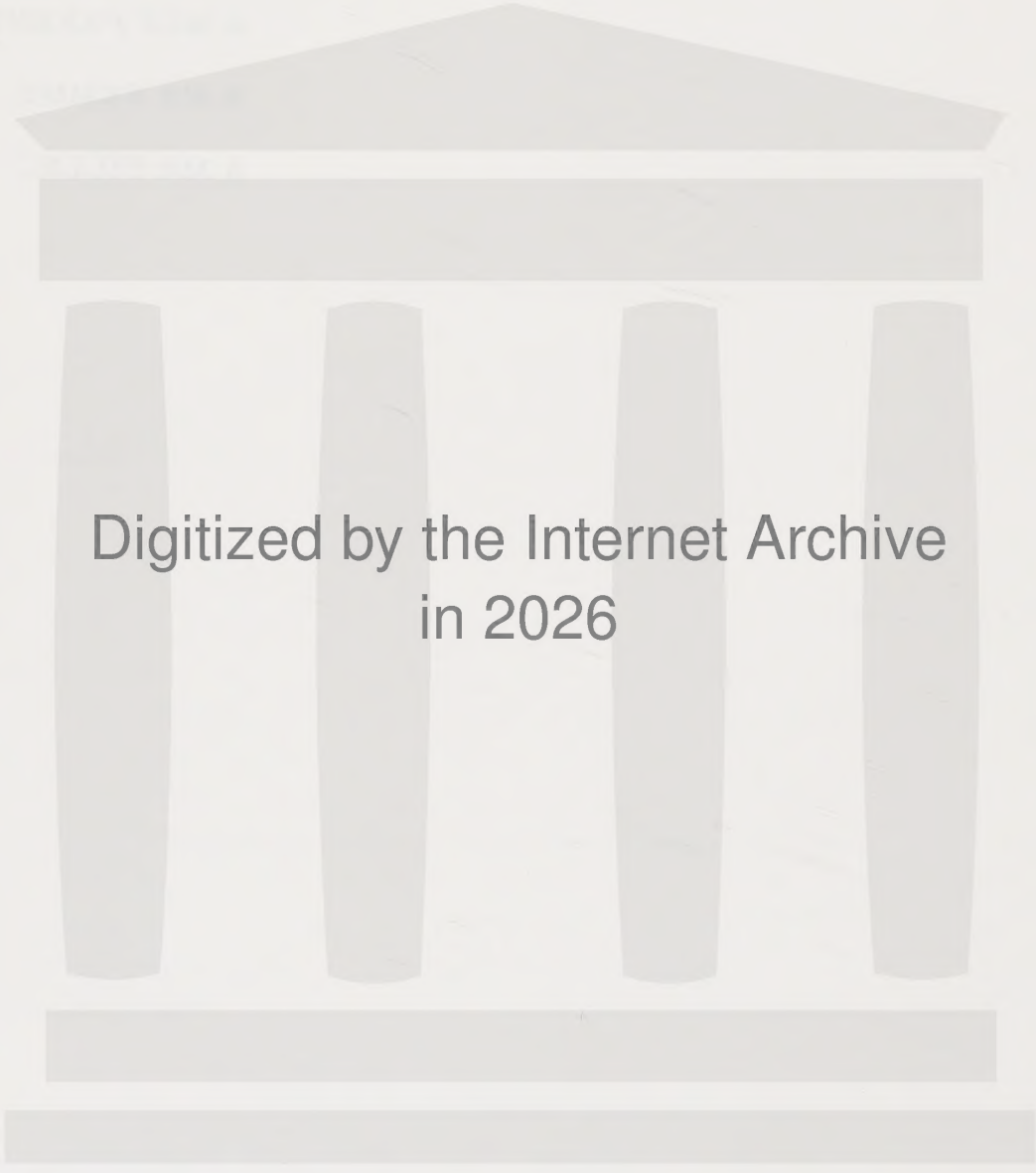
PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0041

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1957 à 1961 au Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre respectueuse et profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a sans cesse conseillé.

Nous remercions également Monsieur le Professeur J. DREUX pour la sollicitude avec laquelle il a constamment guidé nos recherches.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Monsieur le Professeur J. CHOPIN pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC et tout particulièrement à son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur R. PAUL, pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

Nous remercions également, pour son dévouement constant, le Personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences.

Puissent enfin tous nos camarades de Laboratoire trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

La réaction de Michaël entre cétones α-éthyléniques et cétones saturées conduit théoriquement à des δ-dicétones.

Si l'un des deux groupements carbonyles de la dicétone possède en "α" (R' ou R_{IV}) un groupement méthyle ou méthylène, la dicétone peut se cyclodéshydrater en cyclohexènone. Lorsque les deux fonctions cétones présentent cette particularité, la cyclisation peut conduire à deux cyclohexènones isomères de position.

Nous avons tout particulièrement étudié ce dernier cas assez peu connu.

Nous exposerons notre travail de la manière suivante :

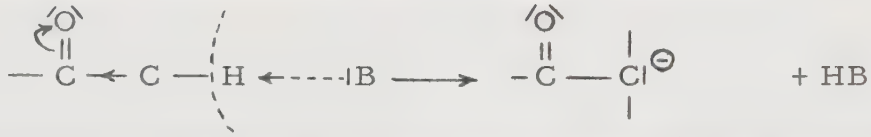
- Mécanismes et bibliographie
- Partie théorique
- Partie expérimentale.

CHAPITRE I

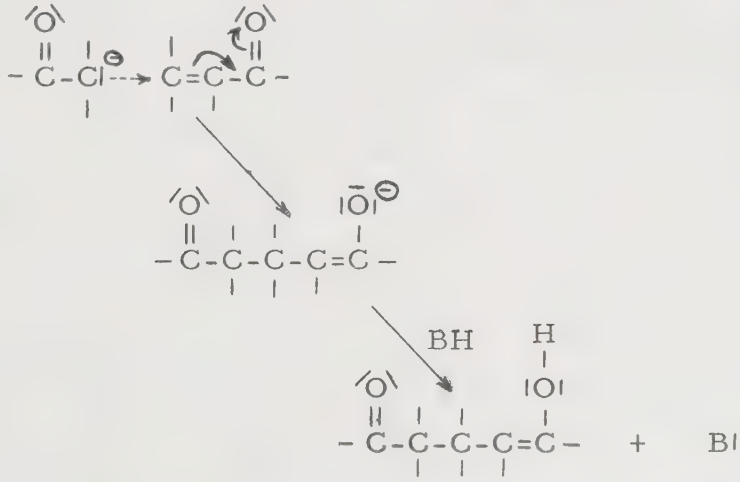
MECANISMES ET BIBLIOGRAPHIE

La réaction de Michaël est une addition nucléophile ce qui implique une catalyse par des composés à caractère basique, minéraux ou organiques.

Dans le cas de l'addition d'une cétone saturée sur une cétone α-éthylénique, la cétone saturée conduit à un carbanion par action du catalyseur basique qui élimine, sous forme protonique, un atome d'hydrogène en "α" de la fonction cétone.

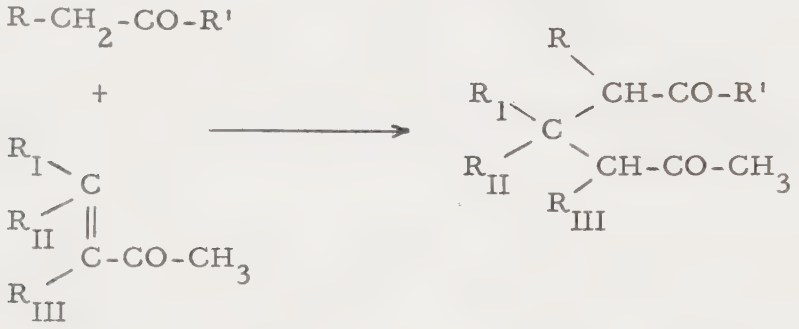


La réaction proprement dite est ensuite amorcée par une attaque nucléophile de ce carbanion sur la cétone éthylénique.



forme énolique d'une dicétone-1,5

Le produit de réaction devrait donc être une dicétone-1,5 selon l'équation générale :



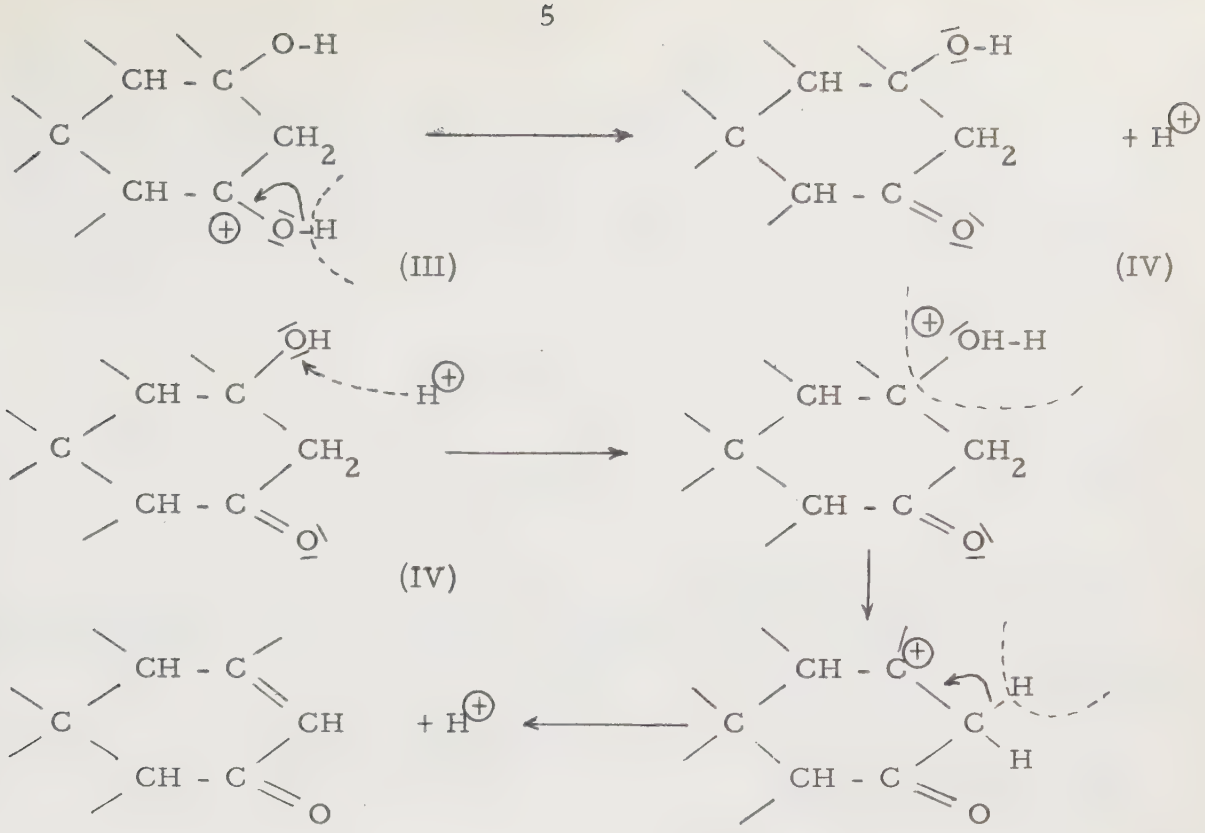
Du fait de la présence d'un groupement méthyle en "α" de l'une des fonctions cétone, une cyclodéshydratation est possible aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin.

CYCLODESHYDRATATION ACIDE

Le mécanisme de cette réaction peut se rattacher à celui de l'aldolisation acide. On peut alors admettre que l'attaque primaire serait due à un carbocation (II) issu de la fixation d'un proton sur le groupement $\rangle C=O$ d'une partie de la molécule (I) et porterait sur la forme énolique de la deuxième fonction cétone pour former un nouveau carbo-cation (III), qui se stabiliserait ensuite par départ, sous forme protonique, de l'atome d'hydrogène fixé à l'oxygène et rabattement du doublet libéré. Il y aurait enfin départ, sous forme d'eau, de l'hydroxyle protonisé, élimination d'un proton en "α" du carbonyle et rabattement du doublet libéré.

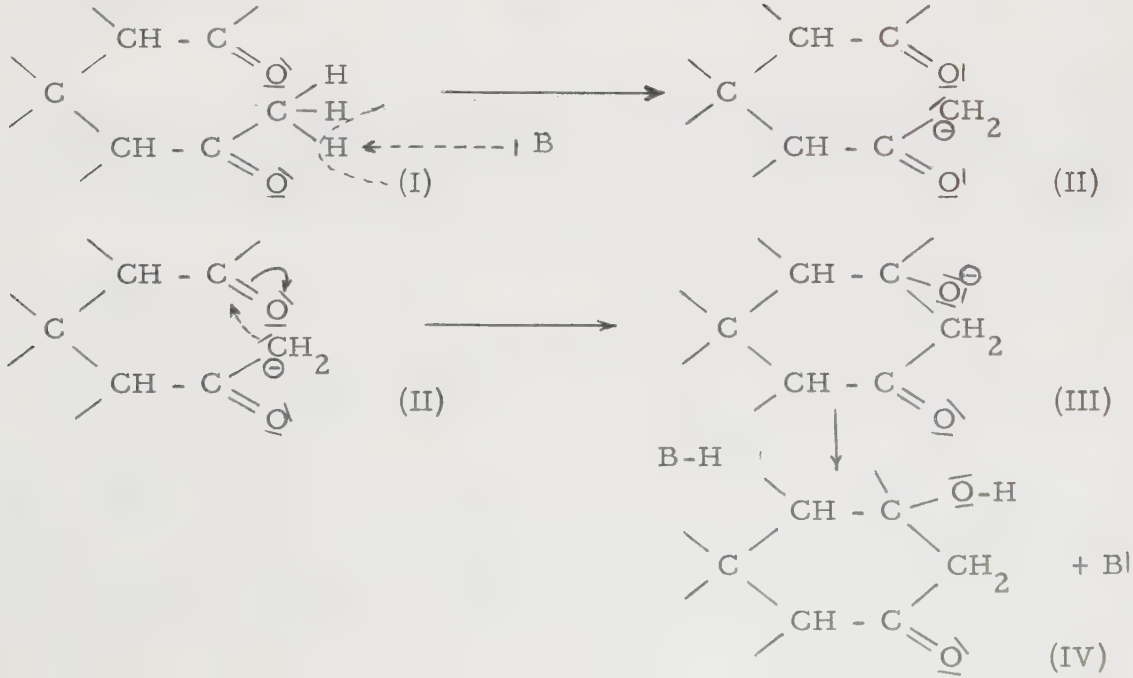
(I) (II)

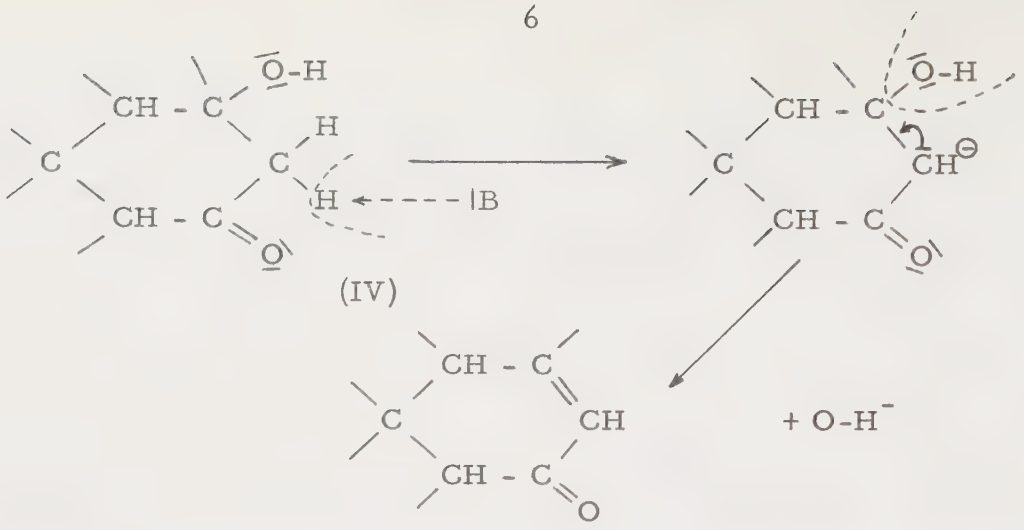
(II) (III)



CYCLODESHYDRATATION BASIQUE

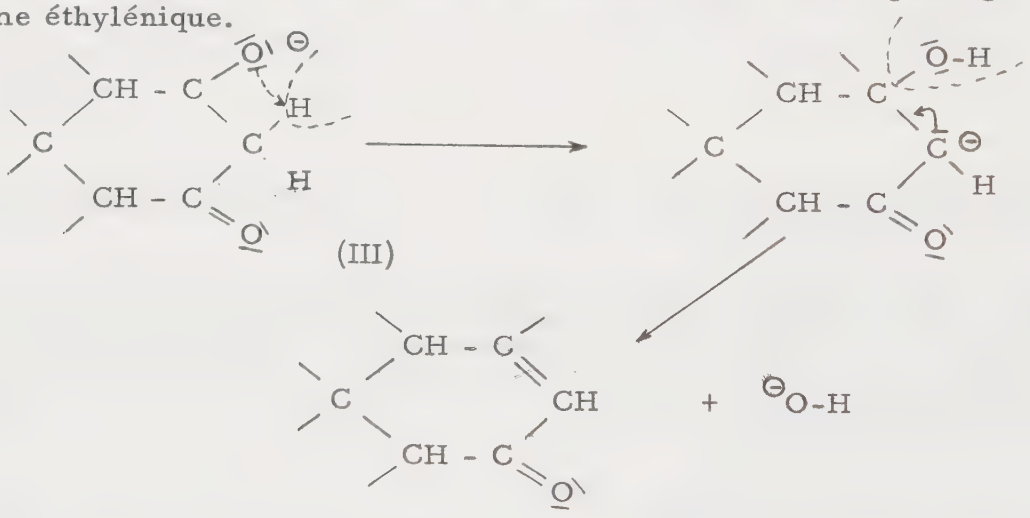
De la même manière, la cyclodéshydratation basique peut se rattacher à l'aldolisation basique ; après formation d'un carbanion par départ d'un proton en "α" de l'une des fonctions carbonylées, sous l'action d'une base, la réaction serait amorcée par une attaque nucléophile portant sur l'autre groupement carbonyle de la molécule.



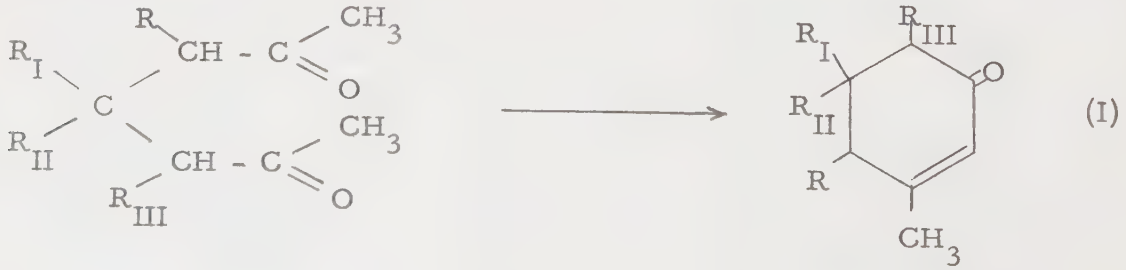


Ce mécanisme montre la formation d'un cétol intermédiaire (IV) qu'ont obtenu de nombreux auteurs tels que STOBBE (1 - 2), STORK (3), KEHLSTADT (4) ...

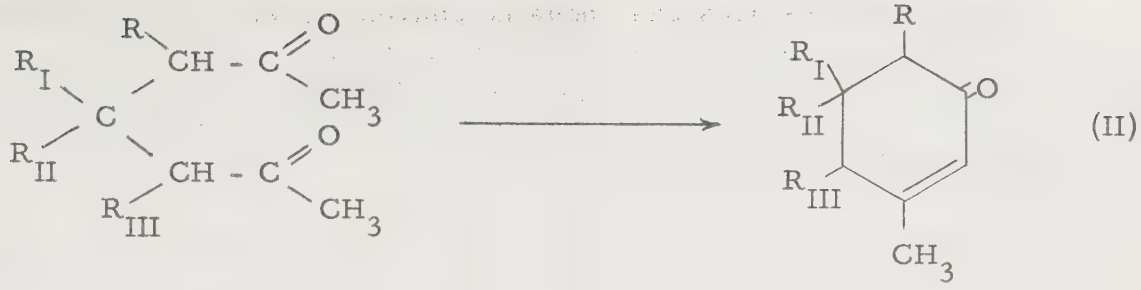
La deuxième attaque nucléophile peut être aussi intramoléculaire et s'effectuer aux dépens de la molécule elle-même . Il y a alors passage direct à la forme éthylénique.



Lorsque le radical R' de la cétone saturée est un groupement méthyle, il y a deux groupements méthyle en "α" d'une fonction carbonylée et l'un ou l'autre de ce groupement peut conduire à la cyclodéshydratation entraînant la possibilité de deux cyclohexène-2 one-1 isomères.



(I)

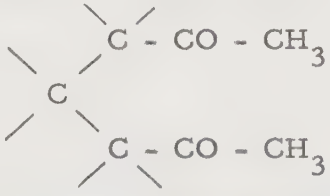


(II)

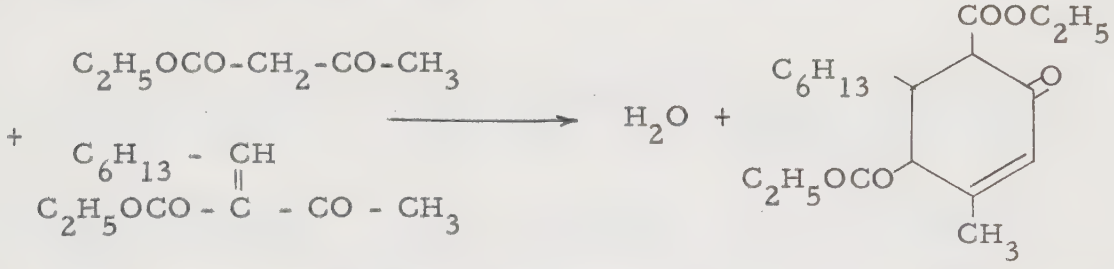
Dans le cas où R = R_{III}, la dicétone-1,5 est symétrique et les cyclohexène-2 one -1 (I) et (II) ont la même structure.

La réaction de Michaël a fait l'objet de nombreuses publications que l'on retrouve dans l'article de fond publié par BERGMANN (5) dans "Organic Reactions, Vol. X, p. 179.

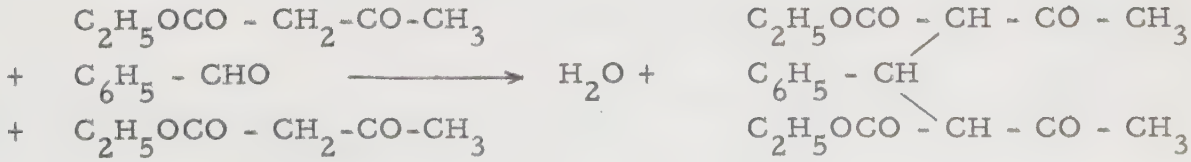
Nous nous contenterons d'examiner ici ce qui concerne la formation et la cyclodéshydratation des δ -dicétones de structure :

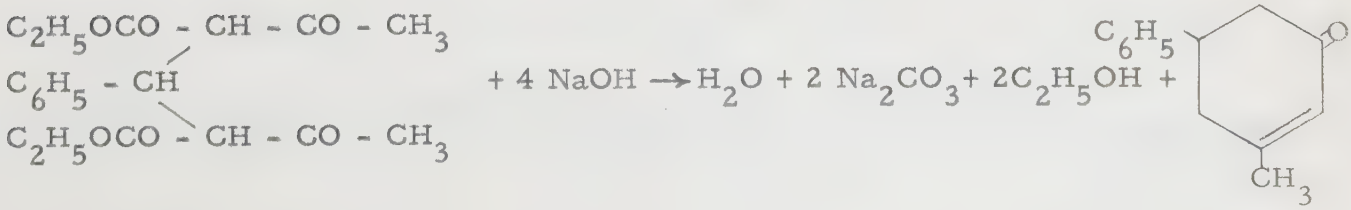


En 1898, KNOEVENAGEL (6) avait obtenu une cyclohexènone en condensant l'acétylacétate d'éthyle sur l'oenanthylidène-acétylacétate d'éthyle :

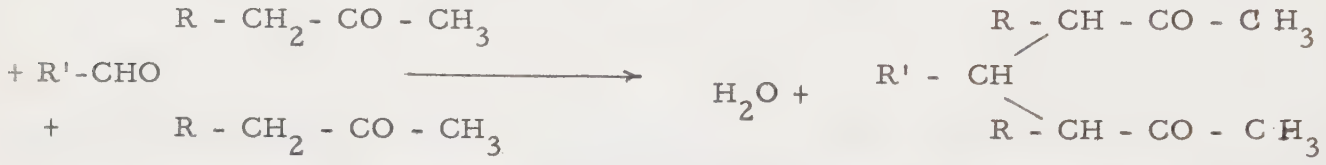


En 1902, le même auteur (7) signalait que le diacétyl-2,4 phényl-3 glutarate d'éthyle, obtenu par condensation du benzaldéhyde sur l'acétylacétate d'éthyle, se cyclisait en méthyl-3 phényl-5 cyclohexène-2 one-1, en présence de soude :





Mais, dans ces deux cas, nous ne pouvons obtenir des cyclohexènones isomères de position puisque la δ-dicétone intermédiaire isolée ou non est symétrique. En effet, la plupart du temps, les heptanediones-2, 6 sont obtenues, comme ci-dessus, par une réaction de Knoevenagel entre une molécule d'aldéhyde et deux molécules de cétones saturées :

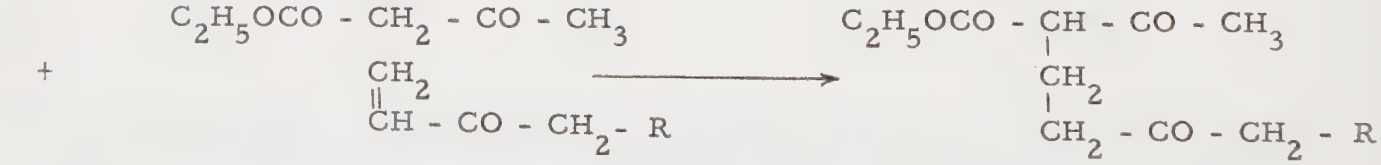


Beaucoup plus rares sont les réactions de Michaël devant conduire à des heptanediones-2, 6 asymétriques.

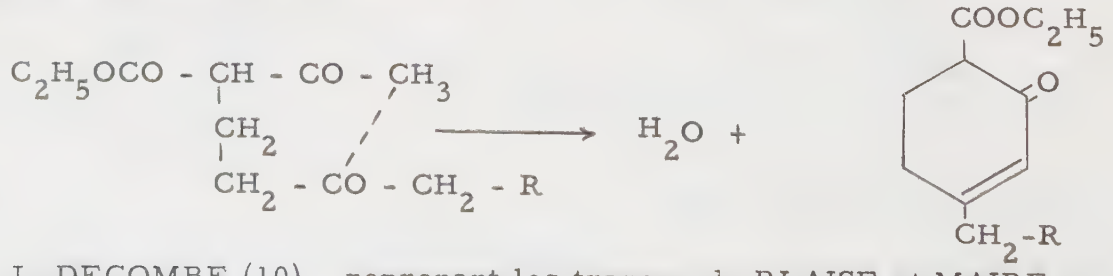
KNOEVENAGEL et WERNER (8) ont condensé l'acétylacétate d'éthyle sur la benzylidène-acétylacétone et isolé la dicétone correspondante mais n'ont pas cherché à la cycliser.

Diacétyl-2, 4 oxo-5 phényl-3 hexanoate d'éthyle.

BLAISE et MAIRE (9) utilisent des alcoylvinylcétones qu'ils condensent sur l'acétylacétate d'éthyle.

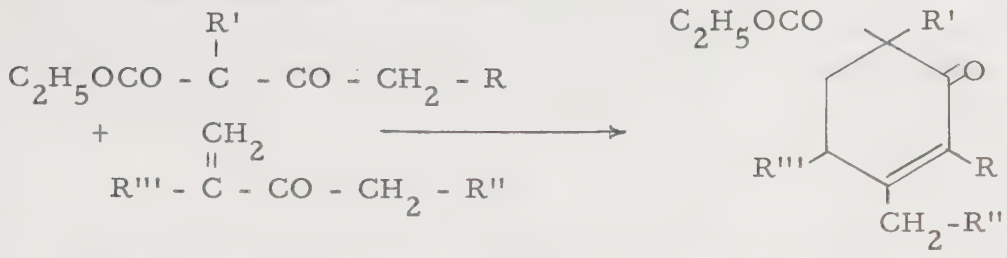


Par cyclodéshydratation en milieu basique, ils obtiennent principalement des acides β-cétoniques avec un très faible pourcentage des autres cyclohexènones possibles qu'ils n'isolent d'ailleurs pas.



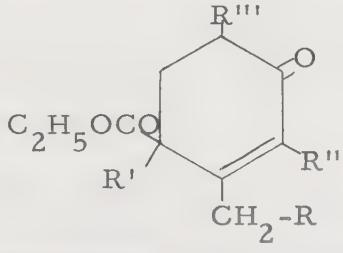
J. DECOMBE (10), reprenant les travaux de BLAISE et MAIRE, condense des acétylacétates substitués sur des butène-3 one -2 substituées et montre que la

cyclodéshydratation conduit uniquement à des acides β-cétoniques :

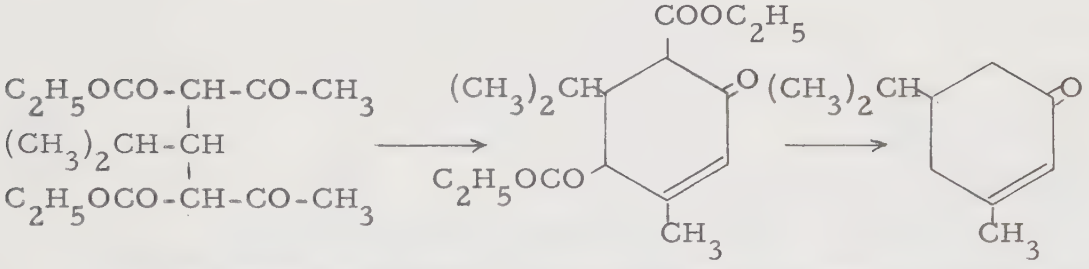


Ce qui semble prouver que c'est le groupement carbonyle de l'acétylacétate qui reste.

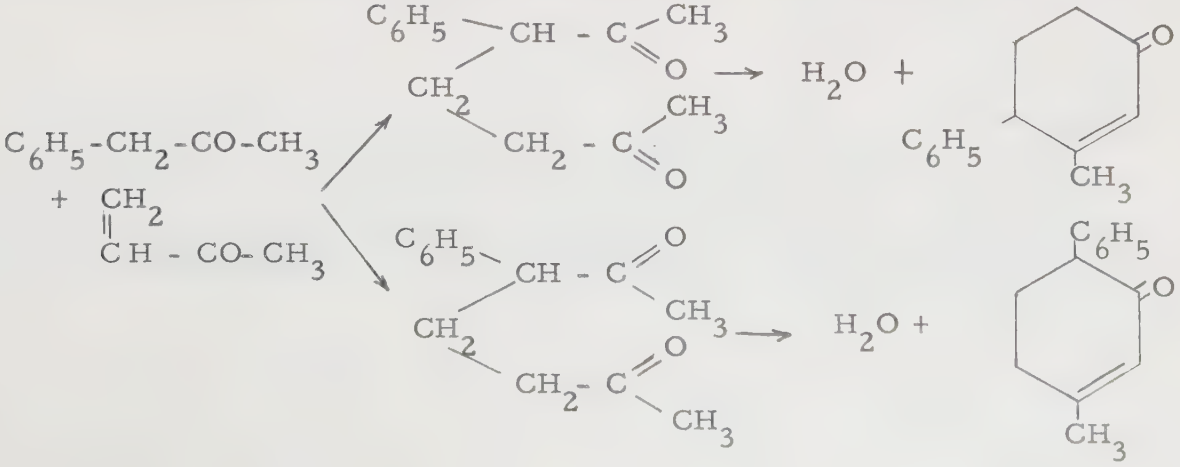
Remarquons malgré tout que la cyclodéshydratation avec le groupement carbonyle de l'acétylacétate d'éthyle conduirait à une cyclohexènone de la forme :



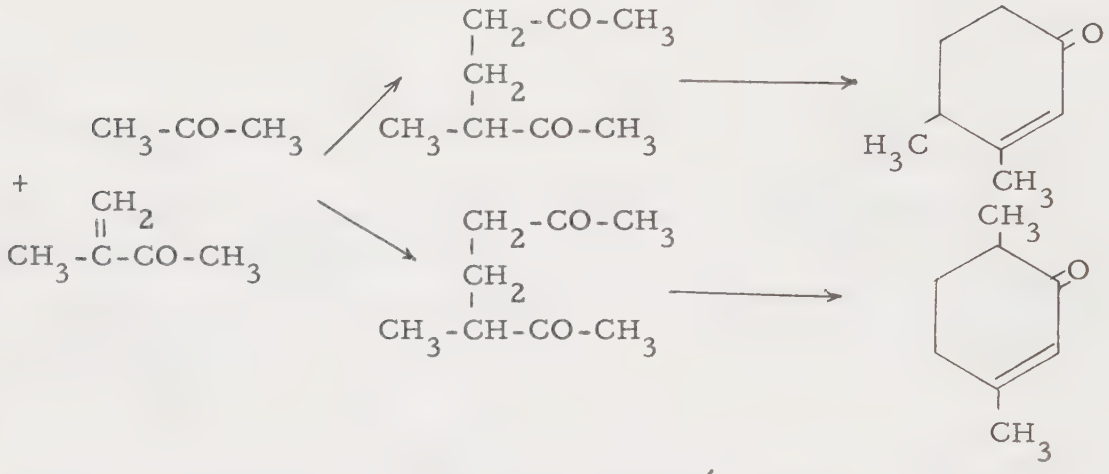
Or, KNOEVENAGEL (11) a montré que les groupements éthoxycarbonyles occupant cette position se conduisent également comme s'ils étaient en "β" d'un groupement carbonyle, par vinylogie due à la double liaison en "α" de la fonction cétone :



De même WALKER (12) condensant la méthylbenzylcétone sur la butène-3 one-2 signale la double possibilité de cyclodéshydratation, et pense obtenir un mélange de ces deux isomères sans en isoler un seul.

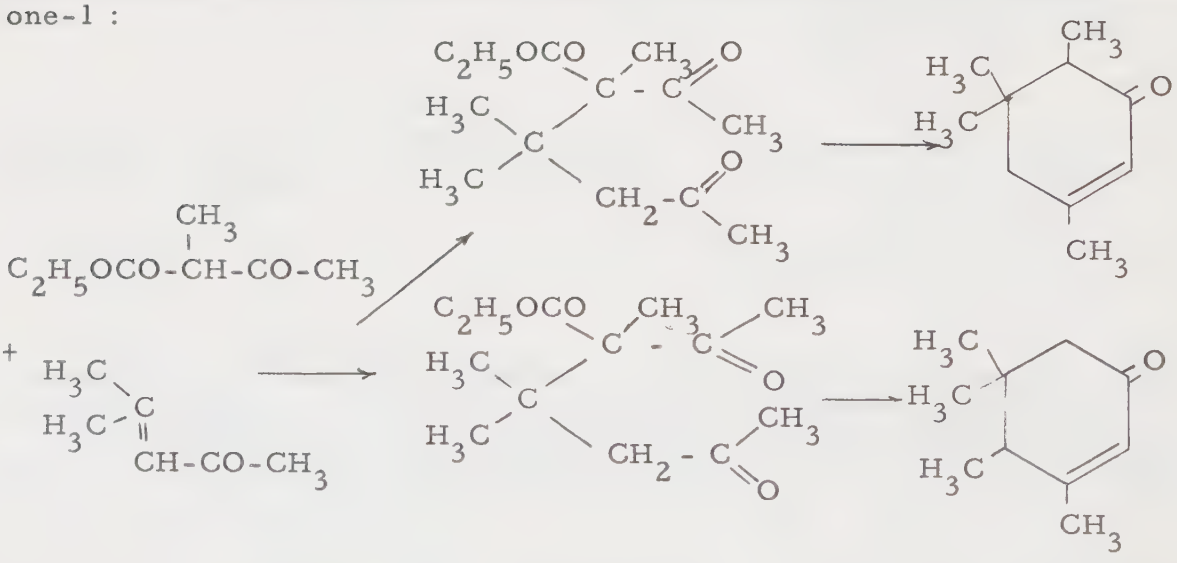


Enfin, DREUX (13) lors de la condensation de la méthyl-3 butène-3 one-2 sur l'acétone remarque également les deux possibilités et identifie le produit de condensation comme étant la diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1.

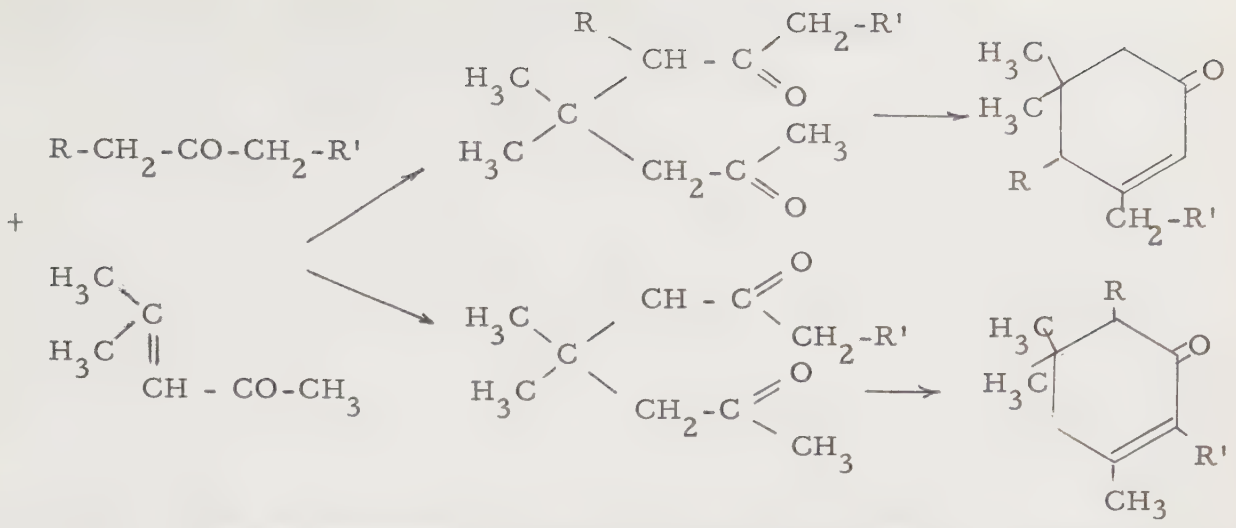


Les autres travaux utilisant des δ-dicétones asymétriques ne mettent pas en évidence la double possibilité.

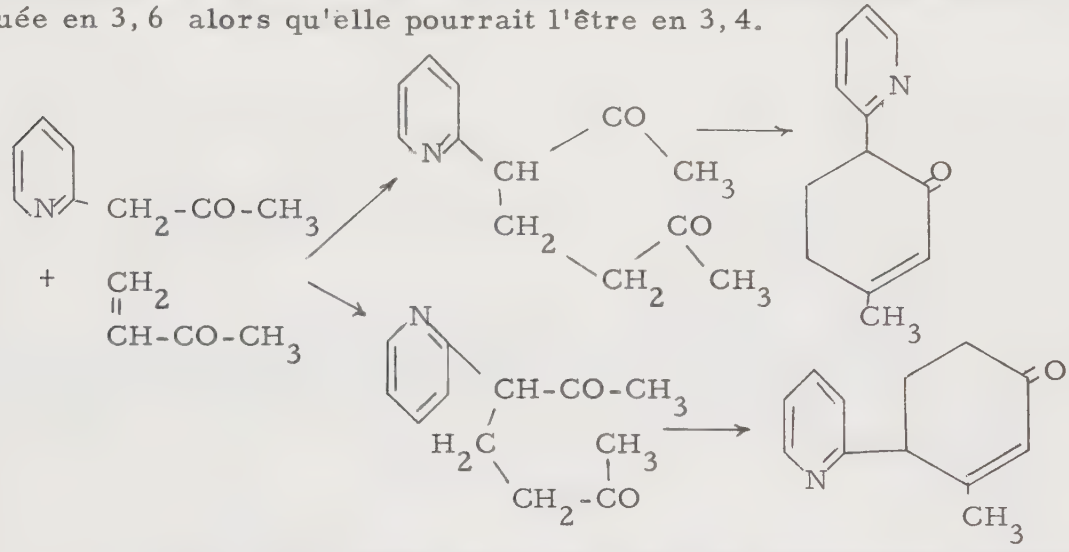
C'est ainsi que MAYURANATHAN (14) condense le méthylacétyl-acétate d'éthyle sur l'oxyde de mésityle et affirme sans preuve obtenir par cyclodéshydratation et décarboxylation la tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1 :



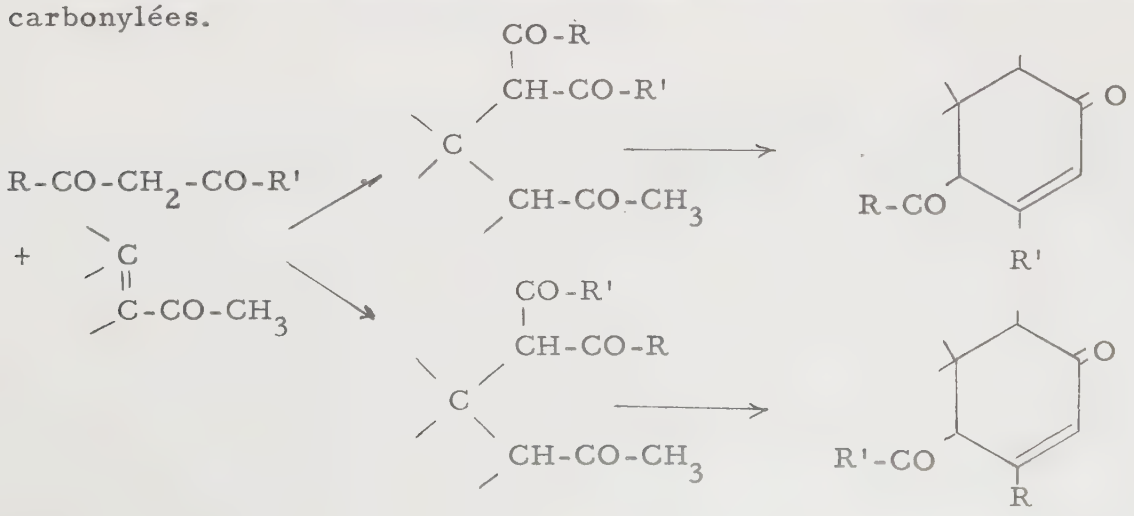
De leur côté, EKELEY et CARPENTER (15), par action de quelques cétones aliphatiques telles que la méthyléthylcétone, la diéthylcétone ... sur l'oxyde de mésityle obtiennent des cyclohexénones sans leur attribuer une structure définie bien que les produits de condensation soient soigneusement décrits.



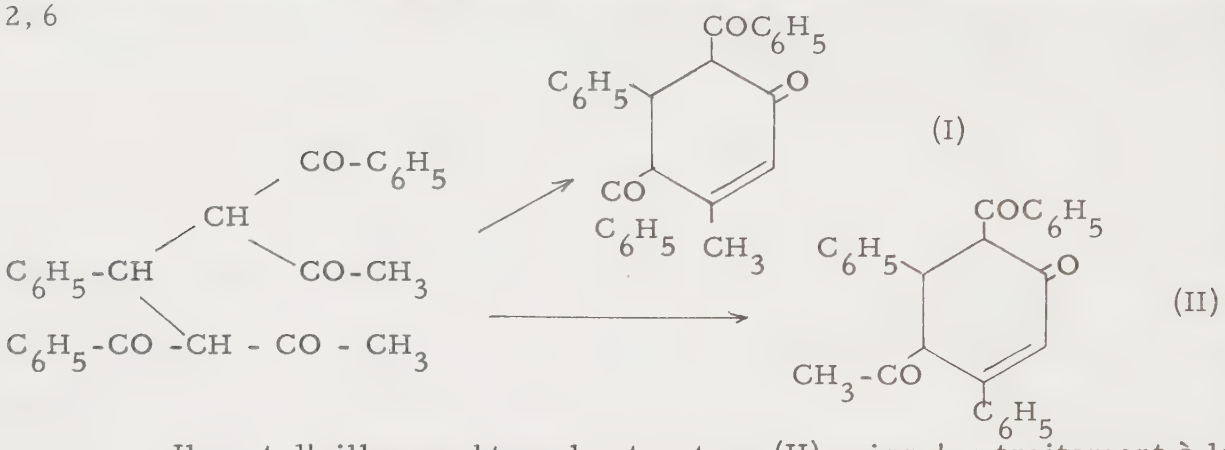
Enfin, BEYER, LÄSSIG et SCHUDY (16) font réagir l'acétonyl-2 pyridine sur la butène-3 one-2 et décrivent une cyclohexène-2 one-1 substituée en 3, 6 alors qu'elle pourrait l'être en 3, 4.



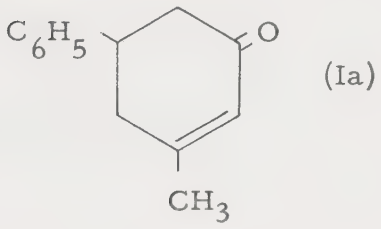
On peut également signaler qu'il peut exister une autre forme d'isomérie. En effet, lorsque le donneur est une β-dicétone asymétrique, la cyclodéshydratation peut se produire avec l'une ou l'autre des deux fonctions carbonylées.



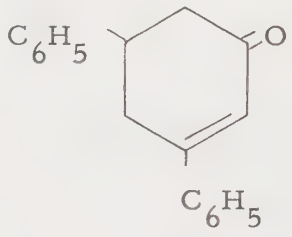
KNOEVENAGEL et ERLER (17) condensent ainsi la benzoylacétone sur le benzaldéhyde , ce qui conduit à la dibenzoyl-3, 5 phényl-4 heptanedione-2, 6



Ils ont d'ailleurs obtenu la structure (II) puisqu'un traitement à la potasse à chaud conduit à la diphényl-3, 5 cyclohexène-2 one-1 (IIa) et non à la méthyl-3 phényl-5 cyclohexène-2 one-1 (Ia).



(Ia)



(IIa)

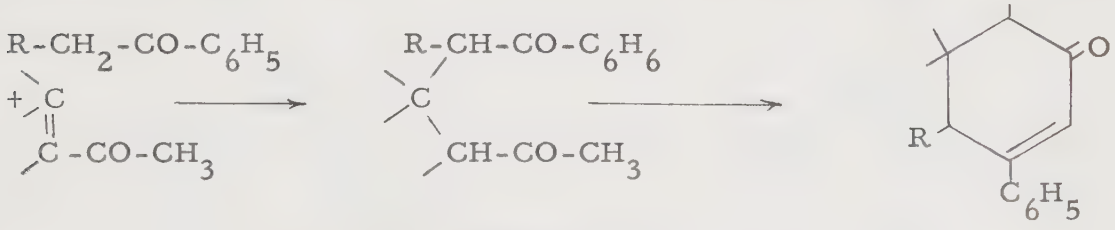
En conclusion, nous voyons que le problème de la cyclodéshydratation des δ -dicétones diméthylées en bout de chaîne n'a été posé que d'une manière isolée.

CHAPITRE II

PARTIE THEORIQUE

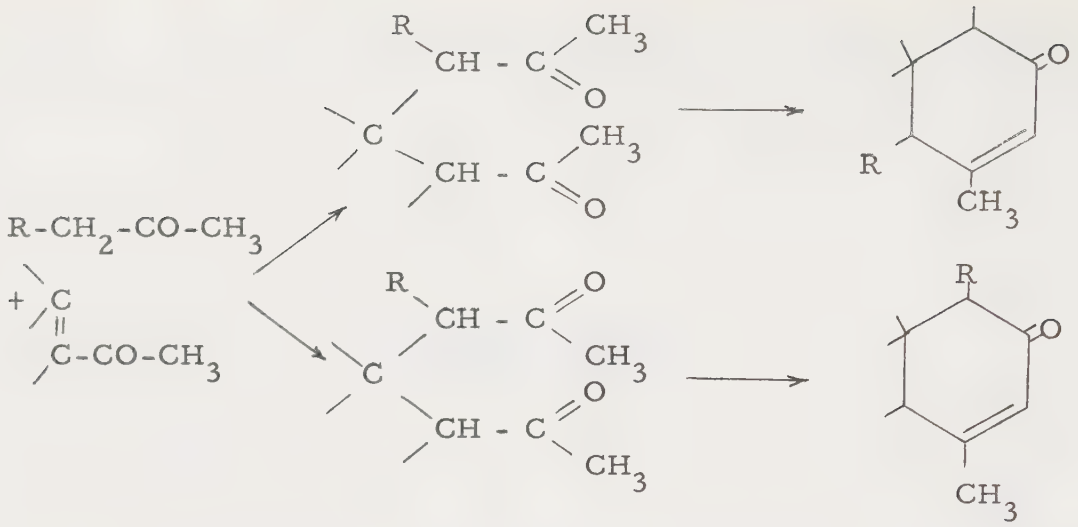
Dans le travail que nous avons effectué, nous pouvons distinguer deux parties :

- d'une part, la condensation des cétones α-éthyléniques sur la propiophénone et la phénylbenzylcétone, conduisant à des δ -dicétones monométhylées en bout de chaîne, entraînant une seule possibilité de cyclodéshydratation.



$R = CH_3$ ou C_6H_5

- d'autre part, l'utilisation de la méthyléthylcétone et de la méthylbenzylcétone pour des condensations analogues mais conduisant cette fois à des δ -dicétones diméthylées en bout de chaîne d'où la possibilité d'obtenir des isomères.



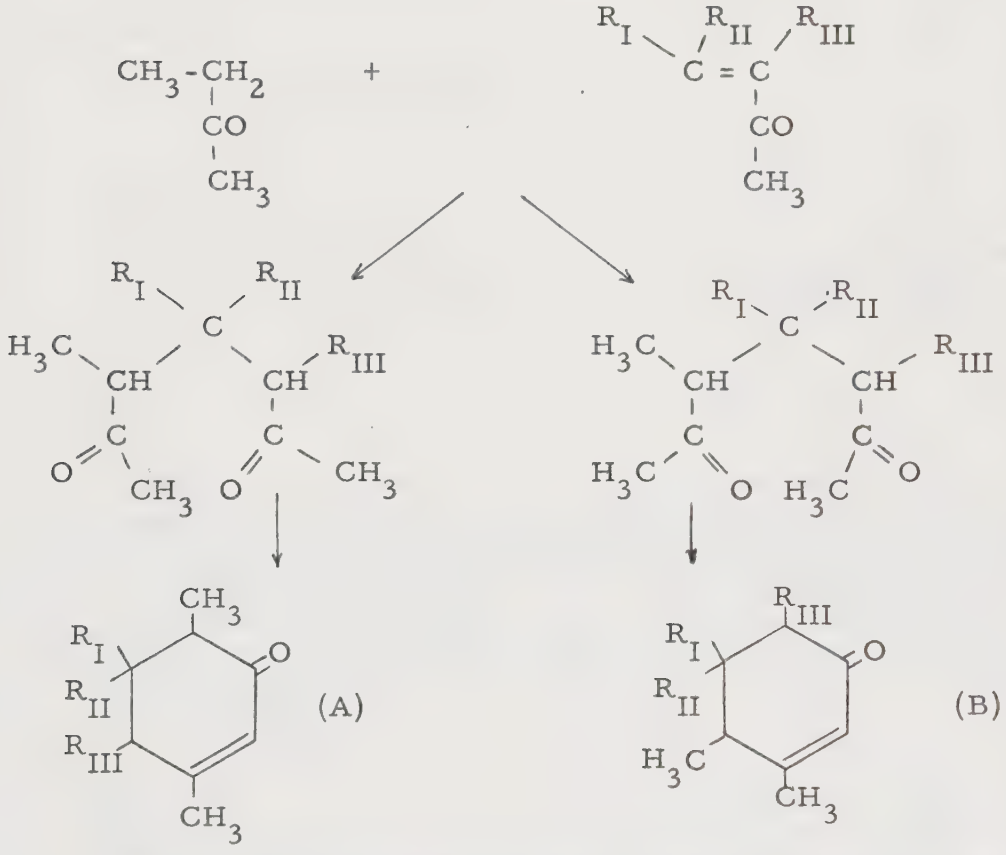
(R = CH_3 ou C_6H_5)

I - CONDENSATION AVEC LA METHYLETHYLCETONE

Cétones α-éthyléniques engagées :

Butène-3 one-2	$CH_2=CH-CO-CH_3$
Méthyl-3 butène-3 one-2	$CH_2=C(CH_3)-CO-CH_3$
Pentène-3 one-2	$CH_3-CH=CH-CO-CH_3$
Oxyde de mésityle	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$
Phényl-4 butène-3 one-2	$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$

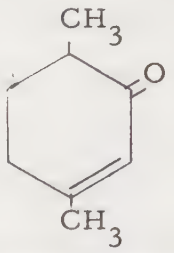
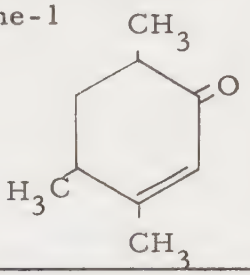
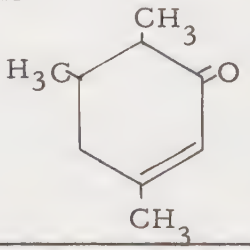
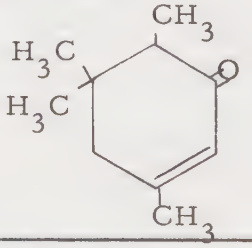
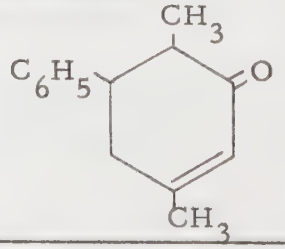
La dicétone intermédiaire n'a jamais été isolée et l'on peut écrire :



La condensation peut donc nous conduire à deux isomères de position.

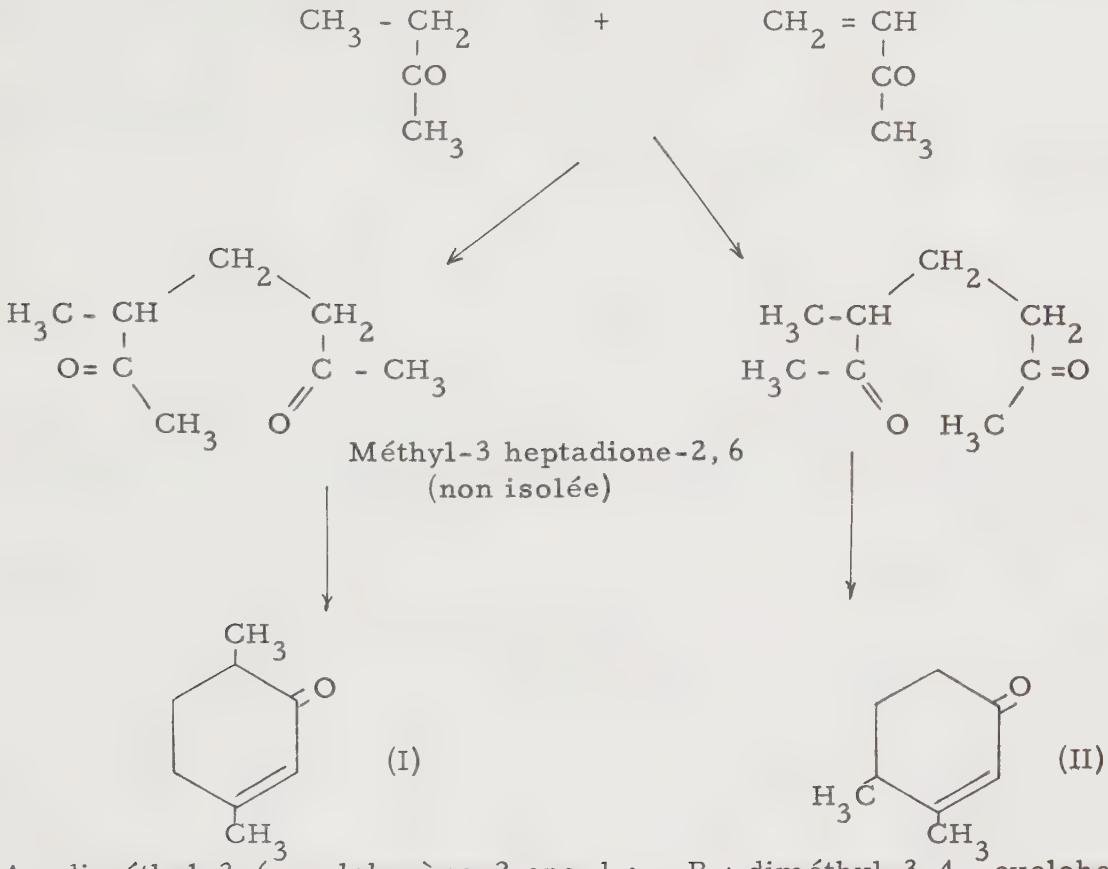
A - Le groupement carbonyle est celui de la cétone saturée.
B - Le groupement carbonyle est celui de la cétone éthylénique.

Nous indiquerons, dans le tableau, page suivante, le rendement et le produit identifié pour chaque condensation.

Cétone α-éthylénique	Produit identifié	Rdt %
Butène-3 one-2 $R_I = R_{II} = R_{III} = H$	Diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1 	26
Méthyl-3 butène-3 one-2 $R_I = R_{II} = H$; $R_{III} = CH_3$	Triméthyl-3, 4, 6 cyclo-hexène-2 one-1 	34
Pentène-3 one-2 $R_I = CH_3$; $R_{II} = R_{III} = H$	Triméthyl-3, 5, 6 cyclo-hexène-2 one-1 	26
Oxyde de mésityle $R_I = R_{II} = CH_3$; $R_{III} = H$	Tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1 	10
Phényl-4 butène-3 one-2 $R_I = C_6H_5$, $R_{II} = R_{III} = H$	Diméthyl-3, 6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1 	24

a) Butène-3 one-2

On peut écrire l'équation réactionnelle de la manière suivante :

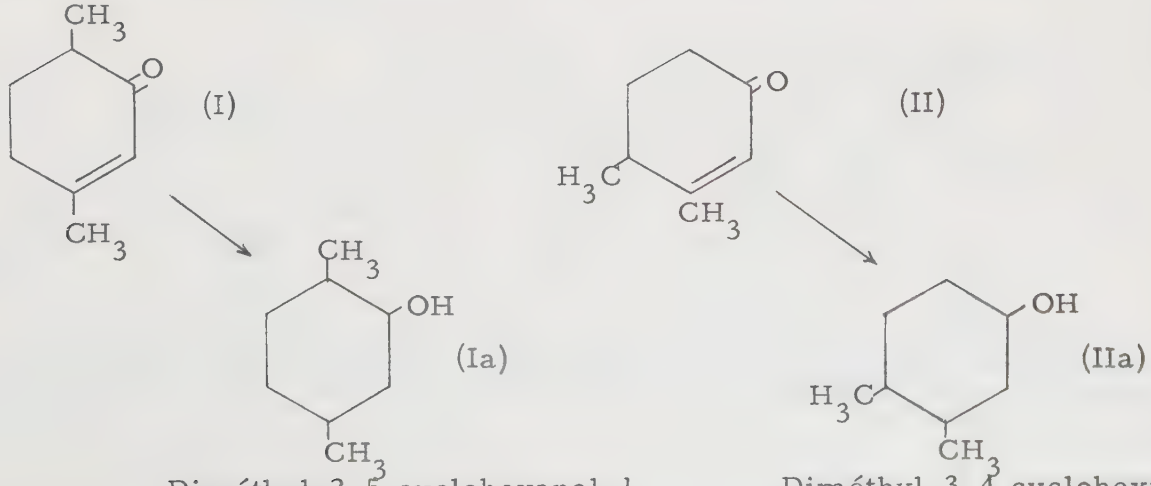


Méthyl-3 heptadione-2, 6
(non isolée)

A : diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1 ; B : diméthyl-3, 4 cyclohexène-2 one-1

Ces deux cyclohexénones ont été souvent décrites ainsi que les cyclohexanones correspondantes mais les résultats trop discordants ne nous ont pas permis d'obtenir une certitude.

Nous avons donc hydrogéné la cyclohexènone en cyclohexanol et préparé l'α-naphtyluréthane.

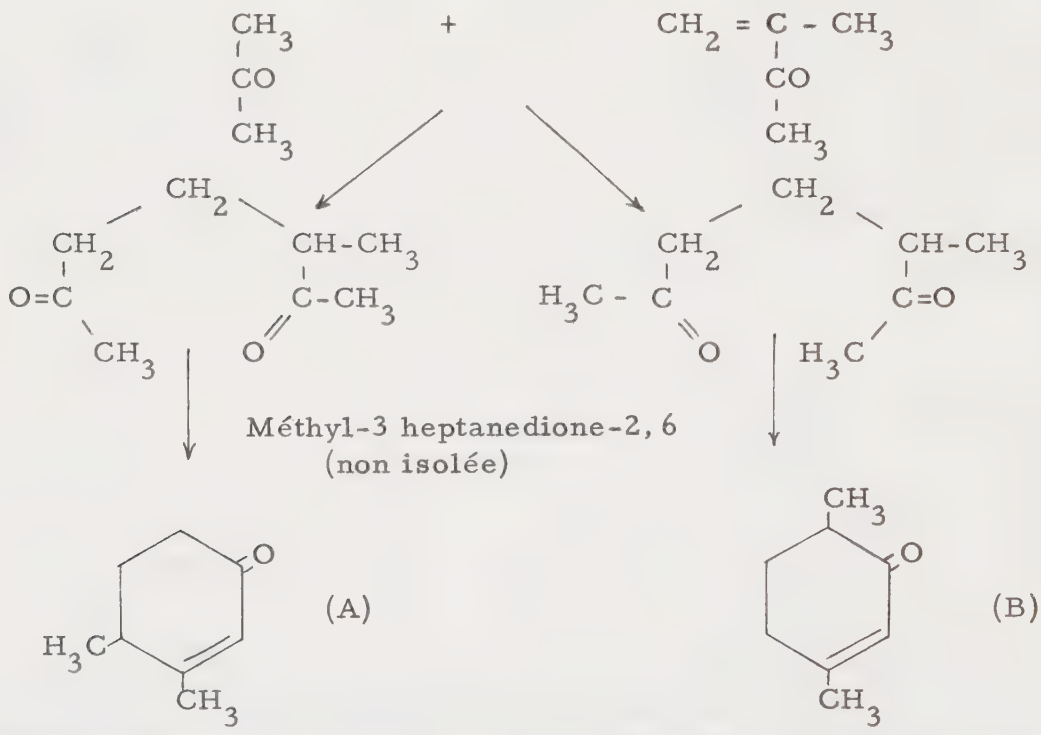


Diméthyl-2, 5 cyclohexanol-1 Diméthyl-3, 4 cyclohexanol-1

UNGNADE et Mc LAREN (18) indiquent pour l'α-naphtyluréthane du diméthyl-2, 5 cyclohexanol-1 un point de fusion de 172-173°, alors que FARMER et SUTTON (19) pour le même dérivé du diméthyl-3, 4 cyclohexanol-1 indiquent 141°.

Le point de fusion de l'α-naphtyluréthane obtenu étant de 170°, la cyclohexènone obtenue est bien la diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1 (structure I).

Afin de vérifier si la dicétone était une étape intermédiaire, nous avons condensé sur l'acétone, la méthyl-3 butène-3 one-2 (cette addition avait déjà été effectuée par DREUX) (13).

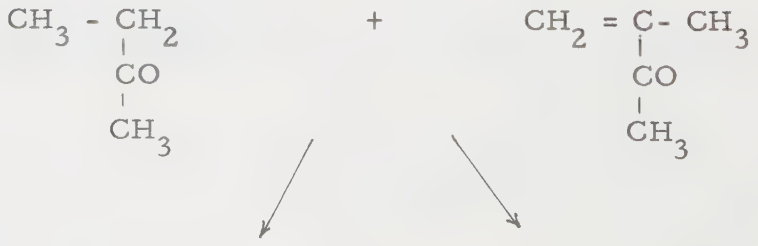


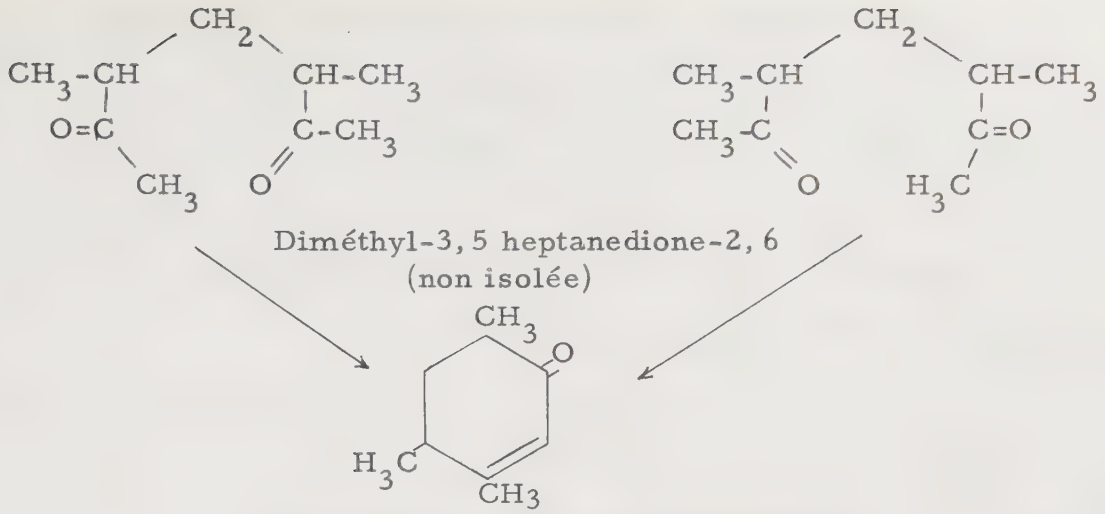
Diméthyl-3, 4 cyclohexène-2 one-1 Diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1

Nous obtenons, avec un rendement de 10 %, la diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1, ce que l'on vérifie en comparant le spectre I.R. de ce composé avec celui obtenu à partir de la méthyléthylcétone et de la butène-3 one-2.

b) Méthyl-3 butène-3 one-2

Dans ce cas, l'équation réactionnelle est la suivante :





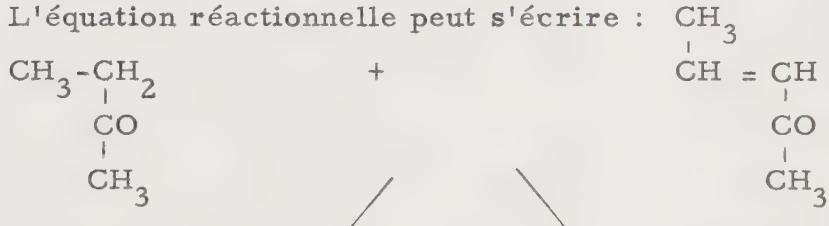
Diméthyl-3, 5 heptanedione-2, 6
(non isolée)

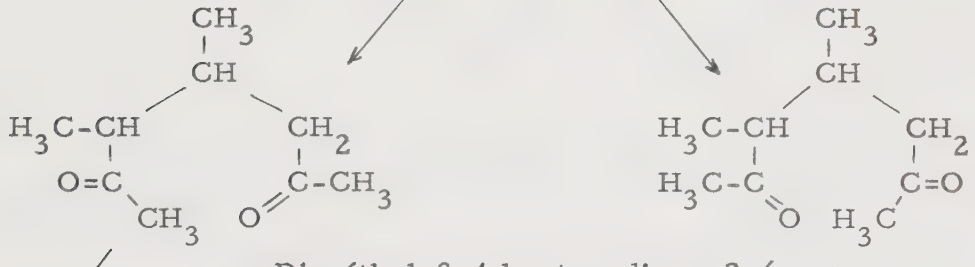
Triméthyl-3, 4, 6 cyclohexène-2 one-1

La dicétone intermédiaire étant symétrique, nous ne pouvons obtenir d'isomère. Signalons que DREUX (13) avait déjà effectué cette condensation et obtenu un produit possédant les mêmes constantes physiques et la même semicarbazone que le nôtre.

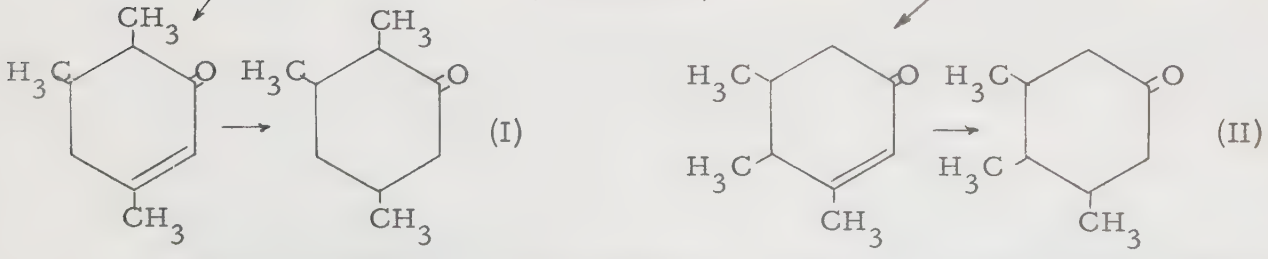
c) Pentène-3 one-2

L'équation réactionnelle peut s'écrire :





Diméthyl-3, 4 heptanedione-2, 6
(non isolée)



Afin d'identifier le produit obtenu, nous l'avons hydrogéné catalytiquement sur nickel Raney en cyclohexanone dont nous avons préparé l'oxime et la semicarbazone.

UNGNADE et Mc LAREN (20) indiquent pour la triméthyl-2, 3, 5 cyclohexanone-1 :

Eb = 193-194° ; n_D^{26} = 1,4472 ; d_4^{25} = 0,8906.

Semicarbazone - F = 173-174° ; oxime : F = 139,5-140,5°

alors que nous trouvons :

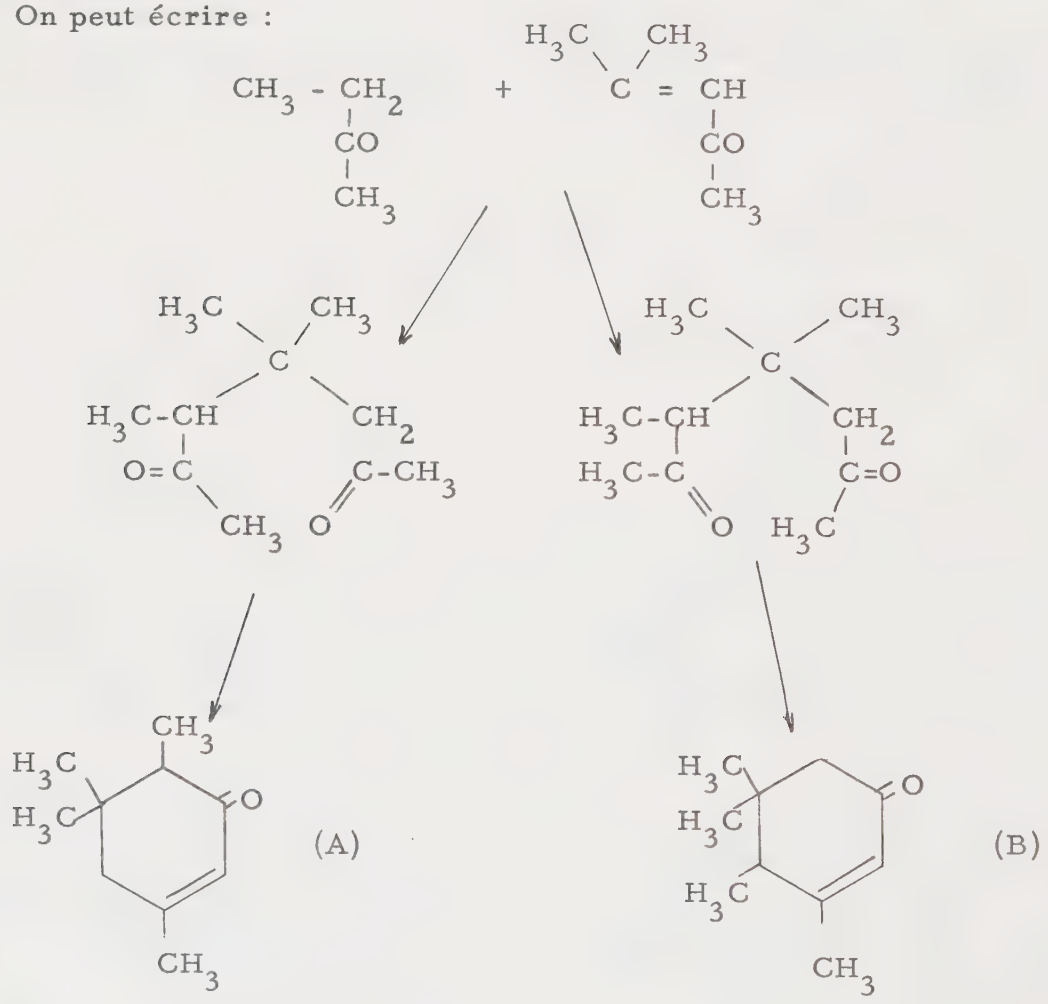
Eb_{17} = 83-85° ; n_D^{25} = 1,4458 ; d_4^{25} = 0,898.

Semicarbazone - F = 173° ;
Oxime - F = 139-139°5.

Par conséquent, le produit de condensation est bien la triméthyl-3, 5, 6 cyclohexène-2 one-1 (structure I).

d) Oxyde de mésityle

On peut écrire :



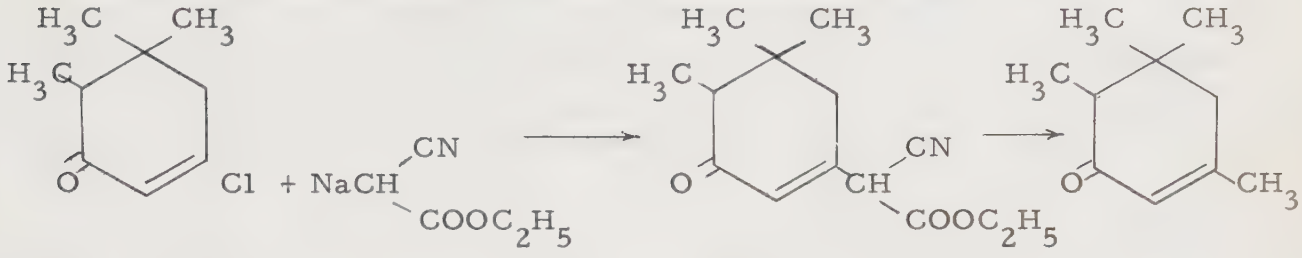
(A) Tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1

(B) Tétraméthyl-3, 4, 5, 5 cyclohexène-2 one-1

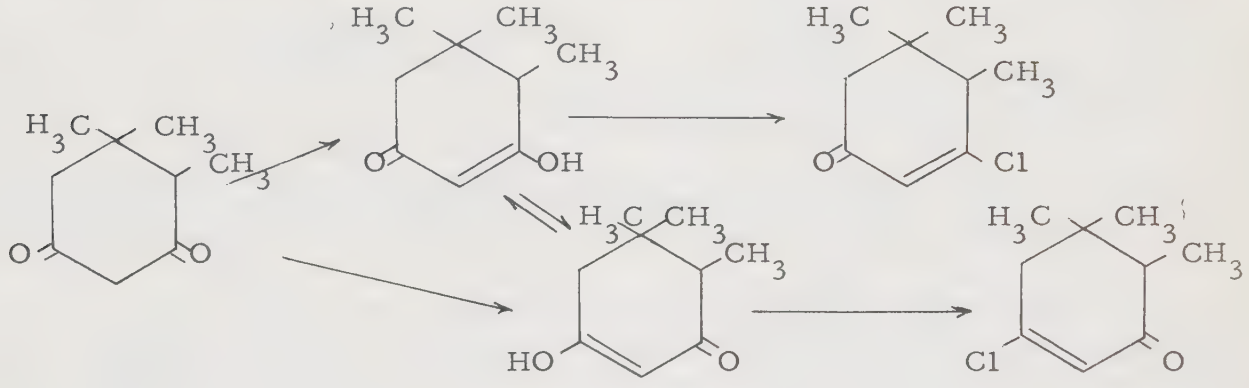
EKELEY et CARPENTER (15) ont condensé la méthyléthylcétone sur l'oxyde de mésityle mais ne proposent aucune formule.

D'autre part, ainsi que nous l'avons déjà signalé, MAYURANATHAN (14), lors de l'addition du méthylacétylacétate d'éthyle sur l'oxyde de mésityle décrit la tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1, mais alors que le même problème de structure devait se poser pour lui, il n'en fait aucunement mention.

Enfin, BARDHAN et ADHYA (21) décrivent la tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1 préparée selon la méthode suivante :



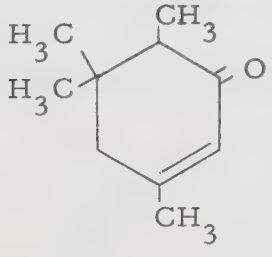
Mais pour préparer la chloro-3 triméthyl-5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1, ils emploient la méthode de Crossley et Renouf (22) sans modification. Or, ces auteurs partant du dihydrorésorcinol correspondant prouvent l'existence d'un mélange de deux isomères :



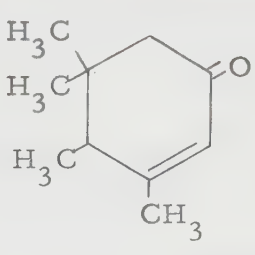
Il semble donc que le produit obtenu peut être dans ce cas aussi bien la tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1 que la tétraméthyl-3, 4, 5, 5 cyclohexène-2 one-1.

Nous avons tenté par plusieurs méthodes d'identifier la cyclohexénone obtenue :

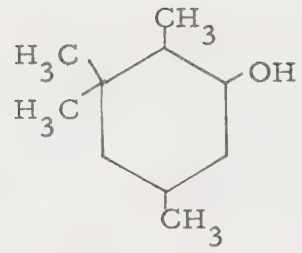
1° - Après avoir hydrogéné la cyclohexènone en cyclohexanol, nous avons déshydraté celui-ci en cyclohexène puis tenté d'arriver au cyclohexadiène en traitant le cyclohexène par le soufre.

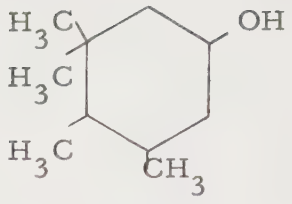


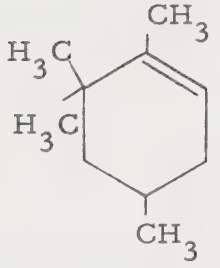
(I)

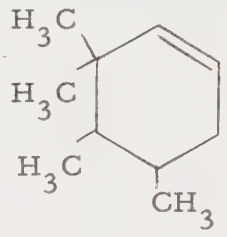


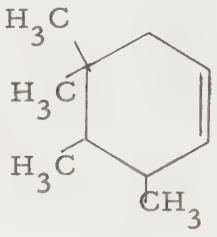
(II)

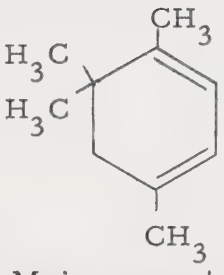

(Ia)

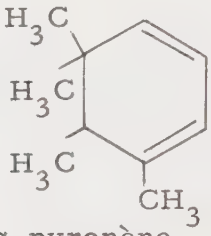

(IIa)

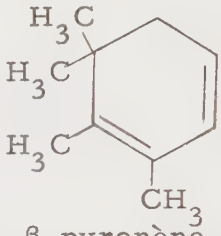

(Ib)


ou


(IIb)


(Ic)

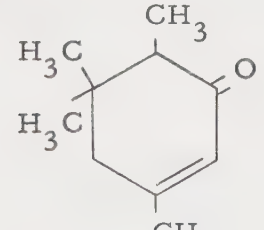

ou

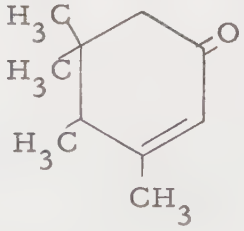

(IIc)

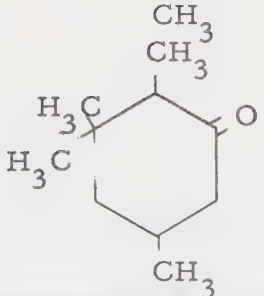
α-pyronène ou β-pyronène

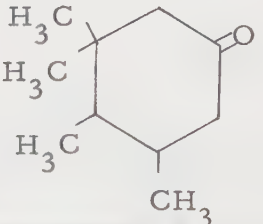
Mais nous n'avons pu obtenir le dérivé cristallisé par synthèse diénique avec l'anhydride maléique comme c'est le cas avec l'α- ou le β-pyronène (23).

2° - Nous avons hydrogéné la cyclohexènone en cyclohexanone puis transformé cette dernière en cyclohexane par la méthode de Wolf-Kishner :


(I)

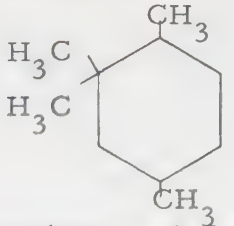

(II)

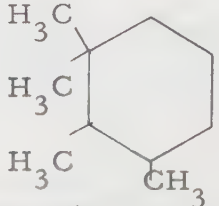

(Id)


(IId)

Tétraméthyl-2, 3, 3, 5 cyclohexanone-1

Tétraméthyl-3, 3, 4, 5 cyclohexanone-

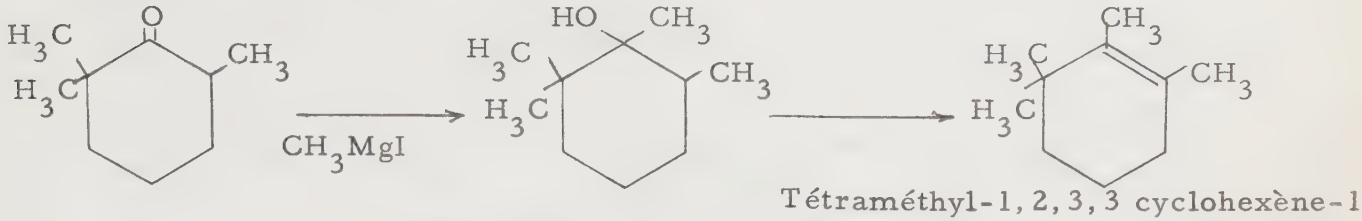

(Ie)


(IIe)

Tétraméthyl-1, 2, 2, 4 cyclohexane

Tétraméthyl-1, 1, 2, 3 cyclohexane.

Nous avons essayé de réaliser la synthèse du tétraméthyl-1, 1, 2, 3 cyclohexane à partir de la triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone-1 :

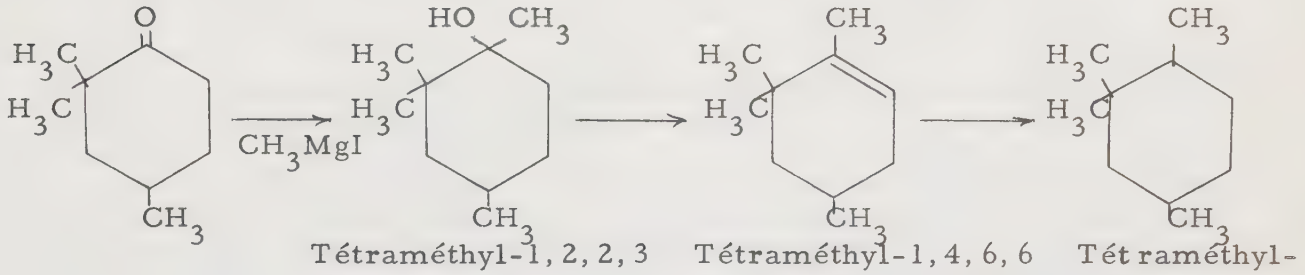


Tétraméthyl-1, 2, 2, 6 cyclohexanol-1

Tétraméthyl-1, 2, 3, 3 cyclohexène-1

mais nous n'avons pu réussir à hydrogéner le cyclohexène en cyclohexane.

La synthèse du tétraméthyl-1, 2, 2, 4 cyclohexane peut se faire de la même manière à partir de la triméthyl-2, 2, 4 cyclohexanone-1 :



Tétraméthyl-1, 2, 2, 3 cyclohexanol-1

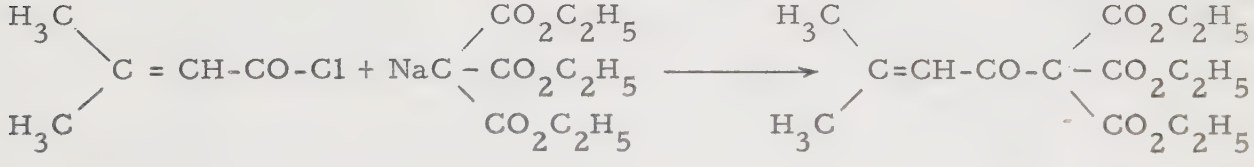
Tétraméthyl-1, 4, 6, 6 cyclohexène-1

Tétraméthyl-1, 2, 2, 4 cyclohexane

mais, pour des raisons techniques, nous avons dû renoncer à préparer la triméthyl-2, 2, 4 cyclohexanone-1.

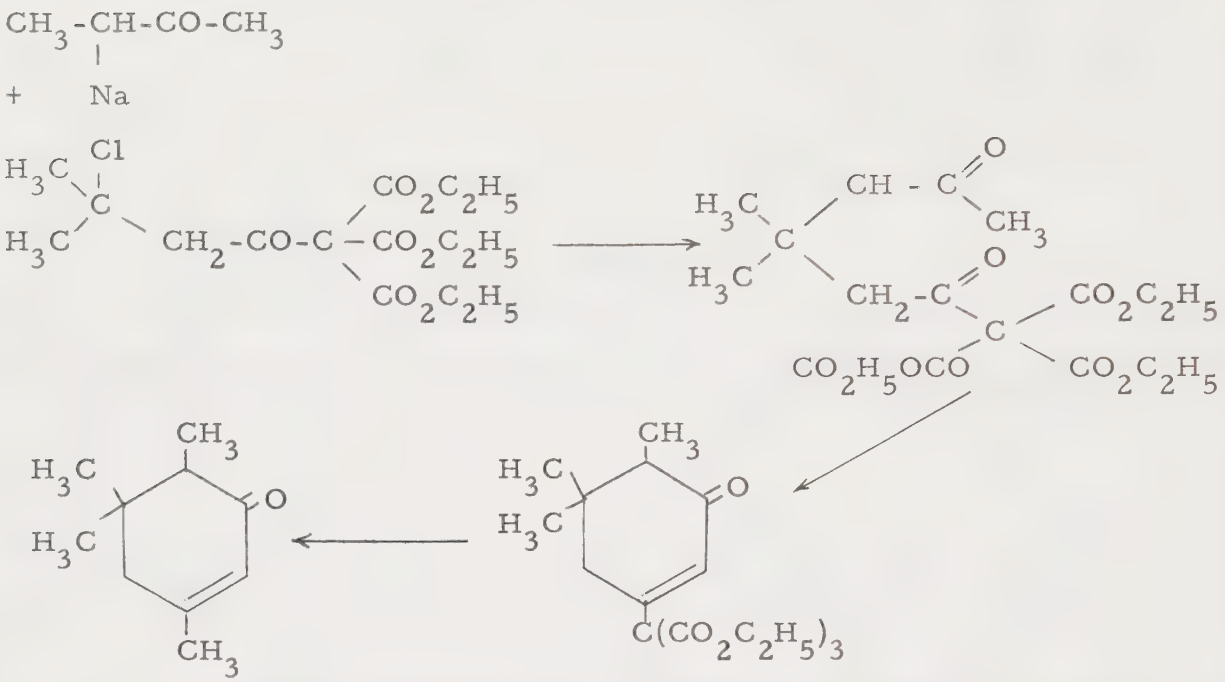
3° - Nous avons essayé de bloquer le groupement méthyle en "α" du groupement carbonyle de l'oxyde de mésityle pour voir si après cyclisation et en libérant le groupement méthyle, on obtenait la même cyclohexènone que lors de la condensation.

Pour cela, nous avons préparé le méthanetricarboxylate d'éthyle que nous avons condensé, une fois sodé, sur le chlorure de diméthyl-3,3 acryle.



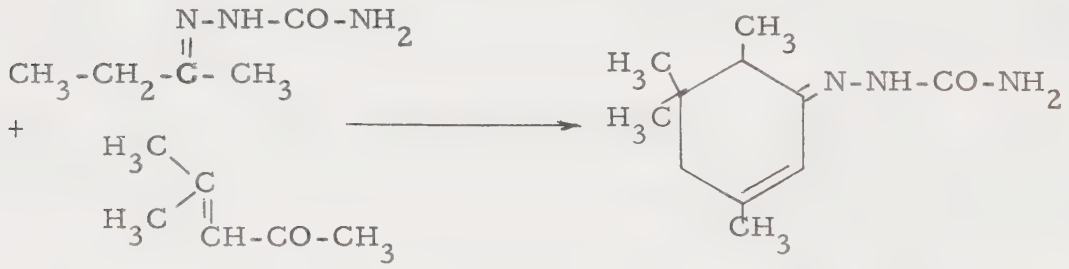
Par action de l'acide chlorhydrique gazeux, nous sommes passé au dérivé chloré que nous avons essayé, sans succès, de condenser sur la méthyléthylcétone sodée :

Nous avions l'intention d'exécuter le cycle d'opérations suivant :

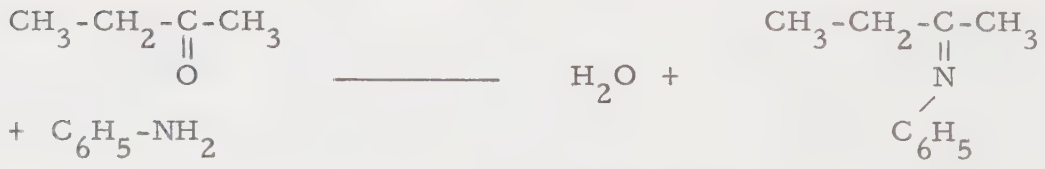


4° - Nous avons essayé de bloquer le groupement carbonyle de la méthyléthylcétone ce qui nous aurait permis d'atteindre d'une manière certaine l'une des deux cyclohexènones :

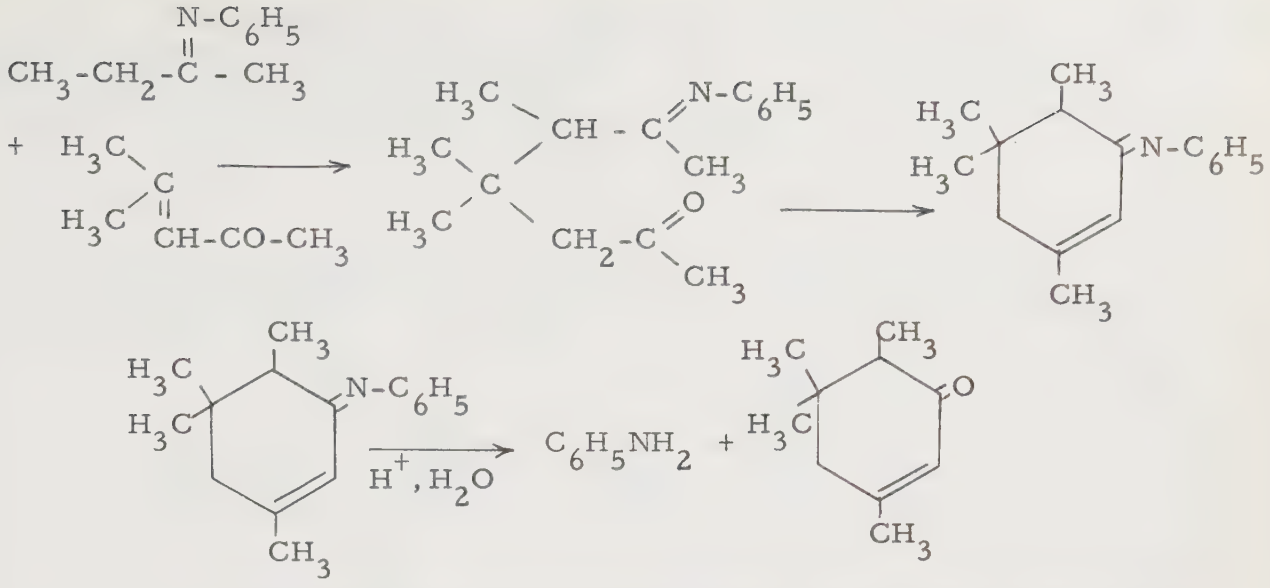
- par le chlorhydrate de semicarbazide :



- par l'aniline en préparant le N-phénylimino-2 butane :

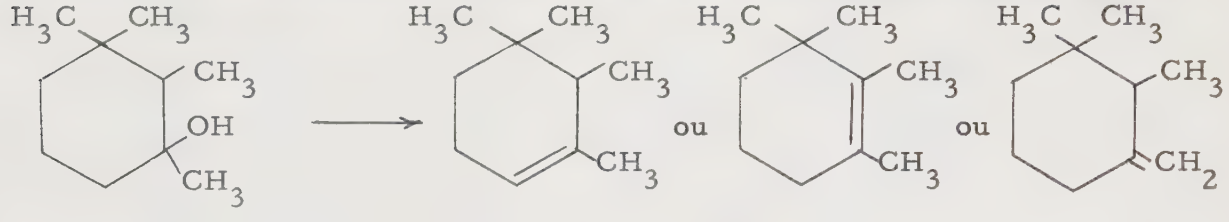


Nous avons tenté d'additionner cette imine sur l'oxyde de mésityle en présence de potasse méthanolique 3 N et en présence d'éthylate de sodium sans résultats.



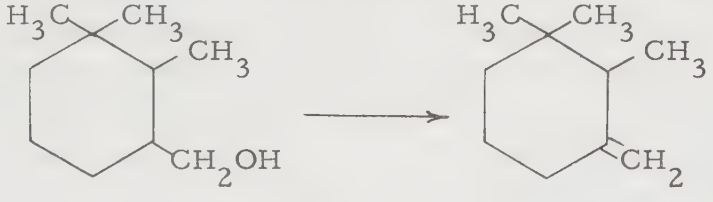
Des résultats que nous avons obtenus, nous ne pouvons conclure à aucune structure définie de manière certaine.

OPPENLANDER et DAY (24) déshydratent le tétraméthyl-1, 2, 3, 3 cyclohexanol-1 mais ne précisent pas la structure du cyclohexène obtenu.



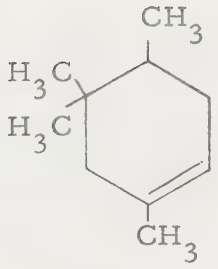
$Eb_{12} = 52\text{-}53°$; $n_D^{25} = 1,4600$; $d_4^{25} = 0,842$.

De même ESCOURROU (25) déshydrate l'hydroxyméthyl-1 triméthyl-2, 3, 3 cyclohexane en méthylène-1 triméthyl-2, 3, 3 cyclohexane.



$Eb = 144°$; $n_D^{11} = 1,4641$; $d_4^{11} = 0,832$.

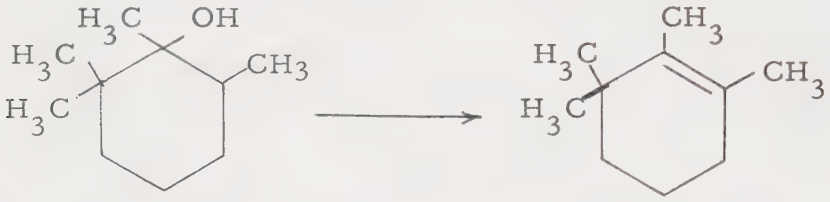
D'autre part, GUNTHARD, SEIDEL et RUZICKA (26) et WILLHALM, STEINER et SCHINZ (27) ont préparé le tétraméthyl-1, 4, 5, 5 cyclohexène-1 en lui attribuant les constantes suivantes :



$Eb_{11} = 44°$; $n_D^{20} = 1,4572$; $d_4^{20} = 0,8247$

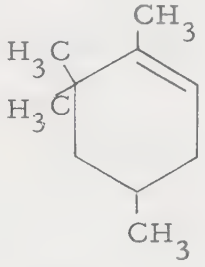
$Eb_{12} = 44°$; $n_D^{20} = 1,4563$

Nous avons préparé de notre côté le tétraméthyl-1, 2, 3, 3 cyclohexène-1 par déshydratation du tétraméthyl-1, 2, 2, 6 cyclohexanol-1.



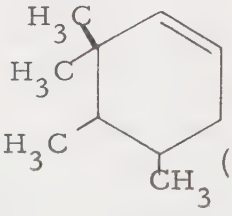
$Eb_{12} = 53°$; $n_D^{25} = 1,4585$; $d_4^{25} = 0,843$

Le cyclohexène que nous avons obtenu par hydrogénation du produit de condensation et déshydratation du cyclohexanol ainsi préparé peut avoir les structures suivantes :

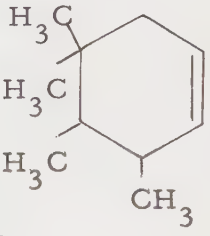


(A)

ou



(B_1) ou

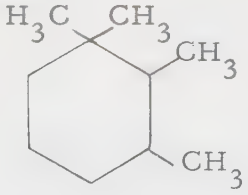


(B_2)

$Eb_{11} = 66\text{-}67°$; $n_D^{25} = 1,4511$; $d_4^{25} = 0,816.$

Bien qu'il semble que les tétraméthylcyclohexènes dont les substituants ne sont pas vicinaux possèdent les indices et densités les plus faibles, ce qui tiendrait à faire admettre la structure A, ceci ne peut nous permettre de conclure d'autant que nous n'avons pu obtenir un produit pur.

D'autre part, ESCOURROU (28) prépare le tétraméthyl-1, 1, 2, 3 cyclohexane :



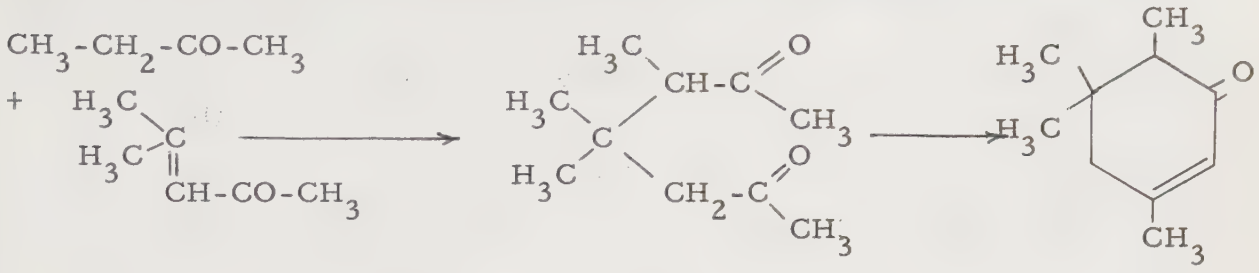
$Eb_{744} = 159\text{-}162°$; $n_D^{11} = 1,4347$; $d^{11} = 0,7886$

alors que les constantes de notre cyclohexane sont :

$Eb_{12,5} = 74\text{-}65°$; $n_D^{25} = 1,4451$; $d_4^{25} = 0,803$

ce qui semble nettement différent.

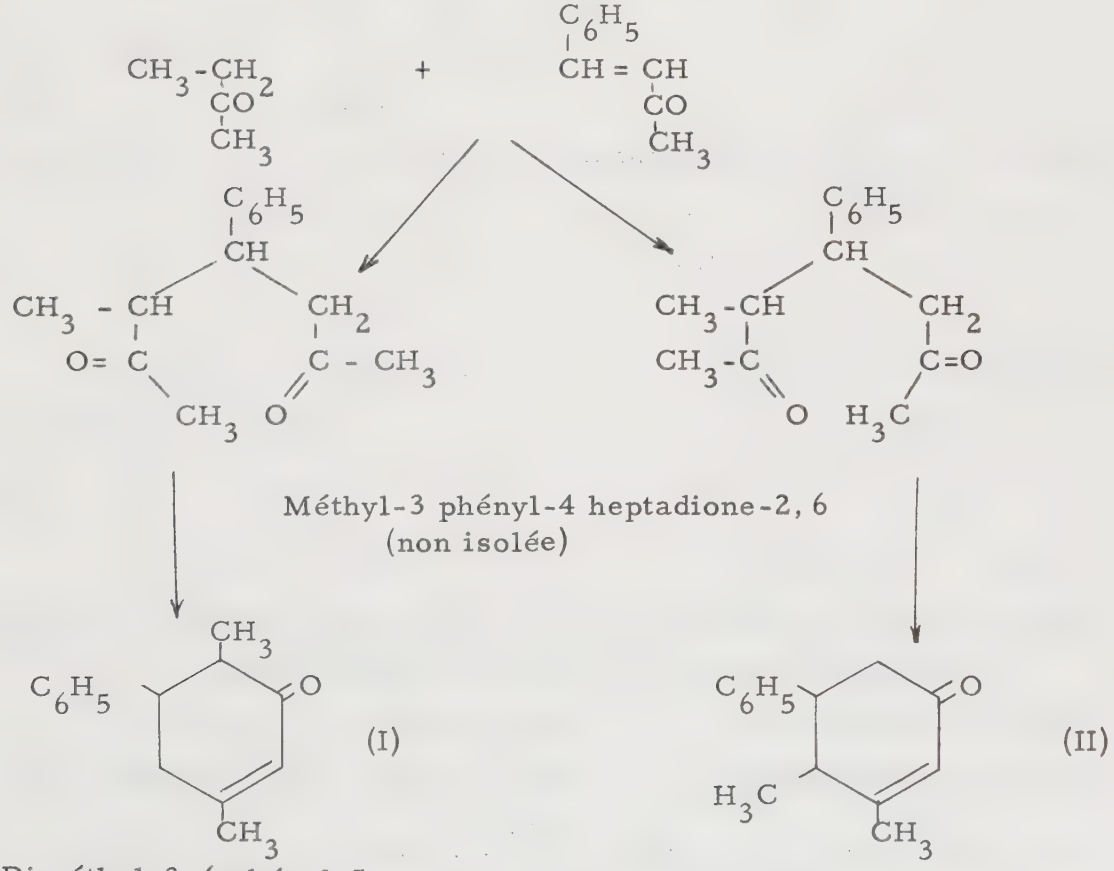
La structure (I), c'est à dire la tétraméthyl-3,5,5,6 cyclohexène-2 one-1, paraît donc problable d'autant plus que ce résultat confirme ce que nous avons observé dans tous les autres cas, c'est-à-dire que c'est le groupement carbonyle de la cétone saturée qui reste.



Mais notre conclusion ne s'appuie que sur une preuve négative et reste donc sujette à caution.

e) Phényl-4 butène-3 one-2

L'équation réactionnelle peut s'écrire :

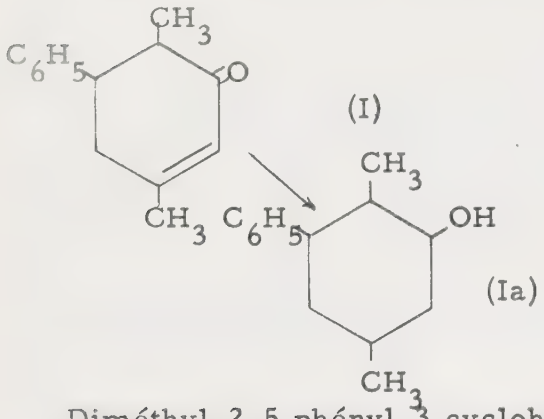


Méthyl-3 phényl-4 heptadione-2, 6
(non isolée)

A : Diméthyl-3, 6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1

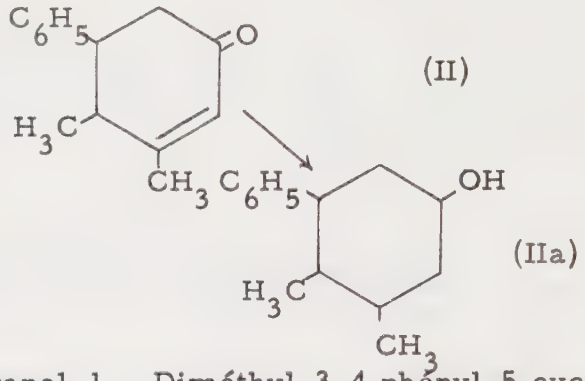
B : Diméthyl-3, 4 phényl-5 cyclohexène-2 one-1

Par hydrogénation catalytique sur nickel Raney, on obtient le cyclohexanol que l'on déshydrate en cyclohexène. Ce cyclohexène est déshydrogéné sur soufre et l'hydrocarbure correspondant oxydé par une solution de permanganate de potassium diluée.



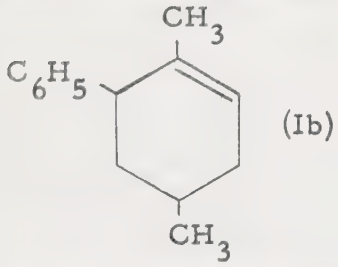
(I) (Ia)

Diméthyl-2, 5 phényl-3 cyclohexanol-1



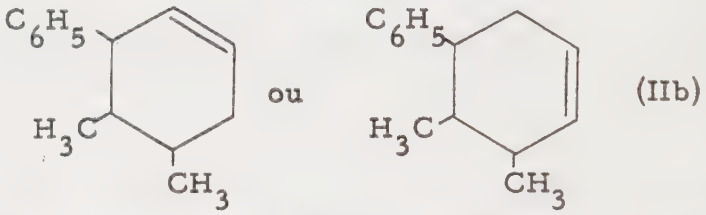
(II) (IIa)

Diméthyl-3, 4 phényl-5 cyclohexanol-1



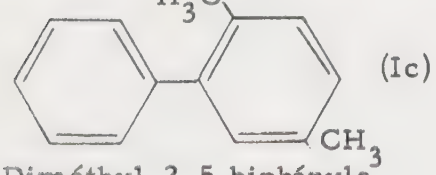
(Ib)

Diméthyl-1, 4 phényl-6 cyclohexène-1



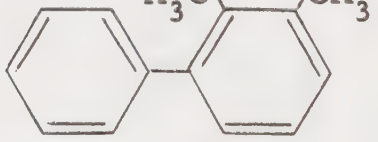
ou (IIb)

Diméthyl-4, 5(3, 4) phényl-3(5) cyclohexène-



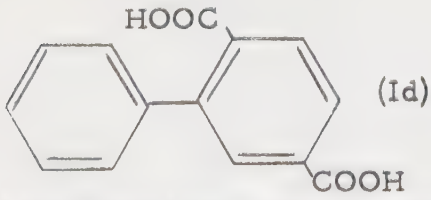
(Ic)

Diméthyl-2, 5 biphényle



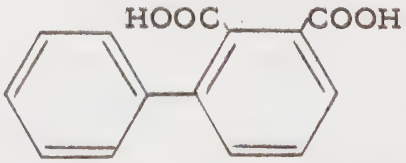
(IIc)

Diméthyl-2, 3 biphényle



(Id)

Acide biphényle-dicarboxylique-2, 5



(IId)

Acide biphényle-dicarboxylique-2, 3

Les biphényles ont été décrits par JOHNSON (29) :

Diméthyl-2, 3 biphényle $Eb_{14} = 141°$; $F = 42°$.

Diméthyl-2, 5 biphényle $Eb_{14,5} = 140°$; $n_D^{20} = 1,5819$; $d_4^{20} = 0,993$.

et nous trouvons : $Eb_{21} = 146°$; $n_D^{25} = 1,5782$; $d_4^{25} = 0,987$.

D'autre part, ALDER (30, 31) indique :

Acide biphényle-dicarboxylique-2, 3 $F = 185°$

Acide biphényle-dicarboxylique-2, 5 $F = 277-278°$.

Comme nous trouvons un point de fuion de 274°, on peut conclure que nous avons obtenu l'acide biphényle dicarboxylique-2,5 (Id) et le diméthyl-2,5 biphényle (Ic). (Spectre n°5).

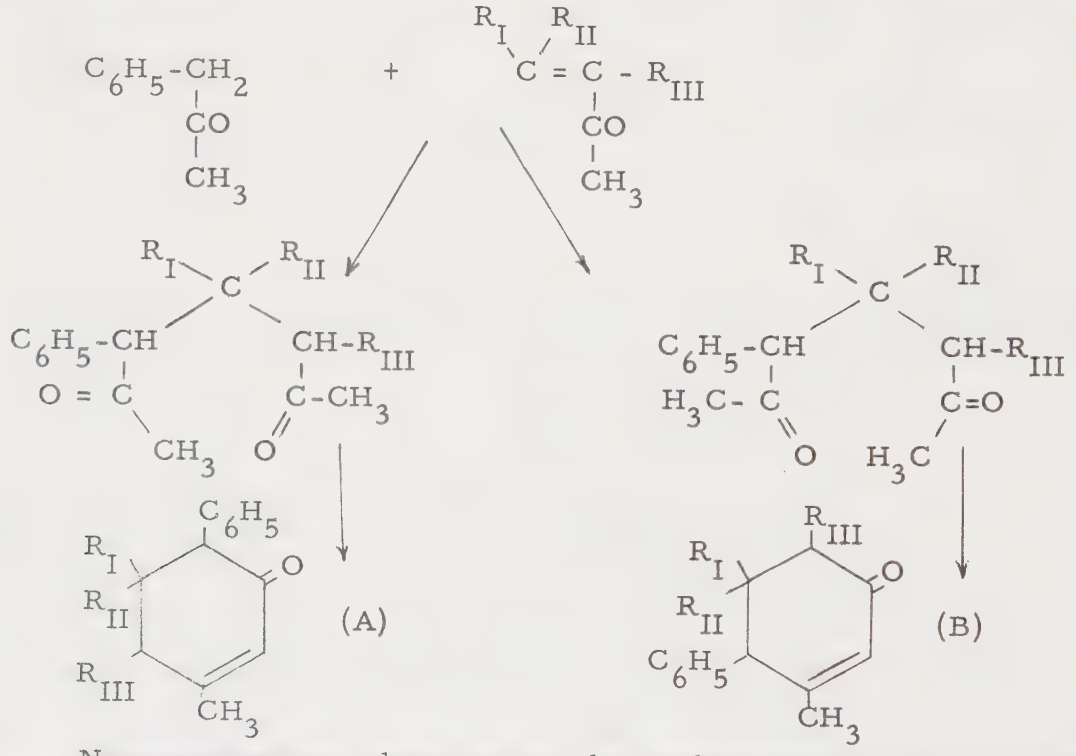
L'addition de la méthyléthylcétone sur la phényl-4 butène-3 one-2 conduit donc bien à une cyclohexènone de structure (I), c'est-à-dire la diméthyl-3,6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1.

II - CONDENSATION AVEC LA METHYLBENZYLCETONE

Cétones α-éthyléniques utilisées :

Butène-3 one-2	$CH_2=CH-CO-CH_3$
Méthyl-3 butène-3 one-2	$CH_2=C(CH_3)-CO-CH_3$
Pentène-3 one-2	$CH_3-CH=CH-CO-CH_3$
Oxyde de mésityle	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$
Phényl-4 butène-3 one-2	$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$

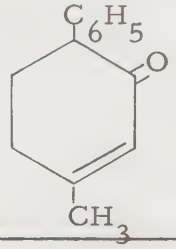
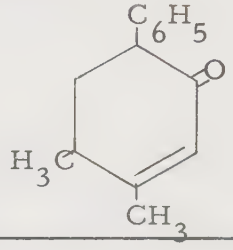
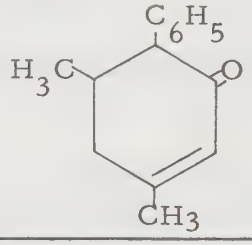
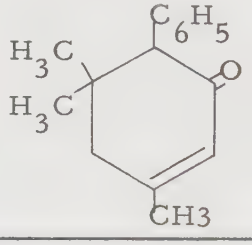
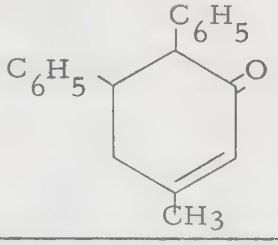
La dicétone intermédiaire n'étant pas isolée, l'équation réactionnelle générale peut s'écrire :



Nous voyons que, dans ce cas, la condensation peut nous conduire à deux cyclohexènones isomères de position :

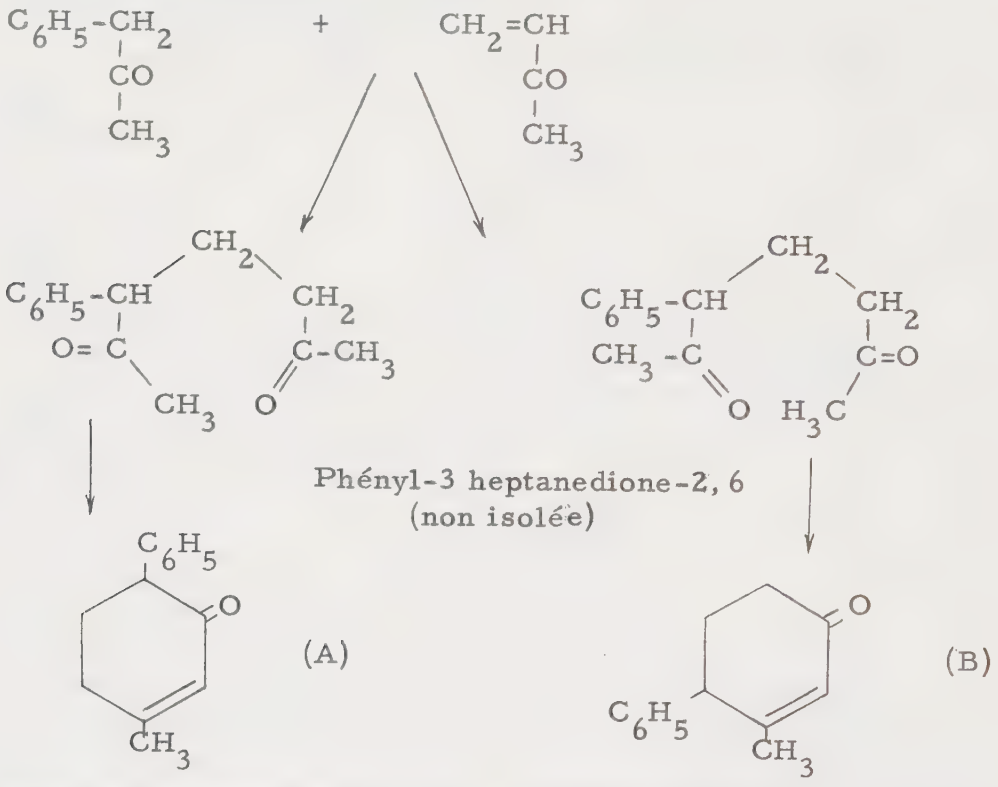
A : le groupement carbonyle est celui de la cétone saturée
B : le groupement carbonyle est celui de la cétone éthylénique.

Dans le tableau, page suivante, sont réunis les rendements de chaque condensation et les produits obtenus.

Cétone α-éthylénique	Produit obtenu	Rdt %
Butène-3 one-2 $R_I = R_{II} = R_{III} = H$	Méthyl-3 phényl-6 cyclo-hexène-2 one-1 	63
Méthyl-3 butène-3 one-2 $R_I = R_{II} = H$, $R_{III} = CH_3$	Diméthyl-3, 4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 	72
Pentène-3 one-2 $R_I = CH_3$, $R_{II} = R_{III} = H$	Diméthyl-3, 5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 	80
Oxyde de mésityle $R_I = R_{II} = CH_3$, $R_{III} = H$	Phényl-6 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexène-2 one-1 	73
Phényl-4 butène-3 one-2 $R_I = C_6H_5$, $R_{II} = R_{III} = H$	Diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 	67

a) Butène-3 one-2

L'équation générale peut s'écrire :



Phényl-3 heptanedione-2, 6
(non isolée)

(A) Méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

(B) Méthyl-3 phényl-4 cyclohexène-2 one-1

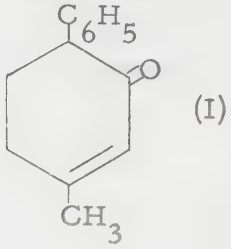
La méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 a été signalée par WILDMAN et Coll. (32).

$Eb_{0,1}$ = 121-123° ; F = 60-61°5 ; semicarbazone, F = 203-204°.

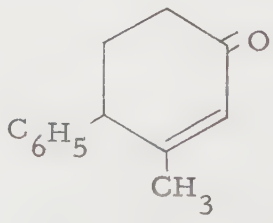
mais nous n'avons pu préparer la semicarbazone de notre produit ce qui nous a obligé à chercher une autre preuve.

D'autre part, WALKER (12) condense la butène-3 one-2 sur la méthylbenzylcétone en présence de Triton B et obtient avec un rendement de 40 % un produit distillant entre 139 et 160° sous 2 mm/Hg et en déduit la possibilité d'un mélange de deux isomères.

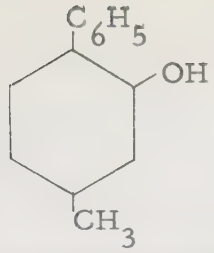
Nous avons donc hydrogéné catalytiquement sur nickel Raney la cyclohexènone en cyclohexanol que nous avons déshydraté en cyclohexène. Enfin, le cyclohexène déshydrogéné sur soufre nous a conduit à un biphényle.



(I)

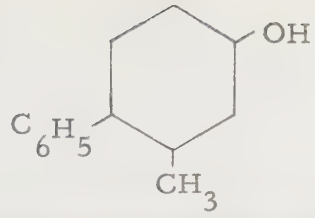


(II)



(Ia)

Méthyl-5 phényl-2 cyclohexanol-1

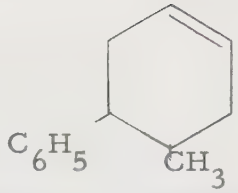


(IIa)

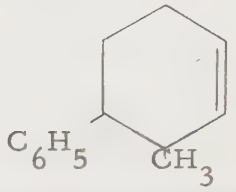
Méthyl-3 phényl-4 cyclohexanol-1

(Ib)

Méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1



ou

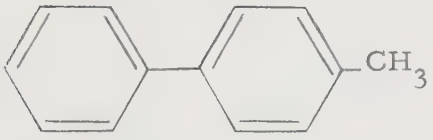


(IIb)

Méthyl-5 phényl-4 cyclohexène-1

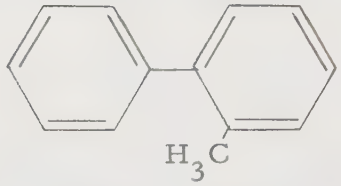
ou

Méthyl-3 phényl-4 cyclohexène-1



(Ic)

Méthyl-4 biphényle



(IIc)

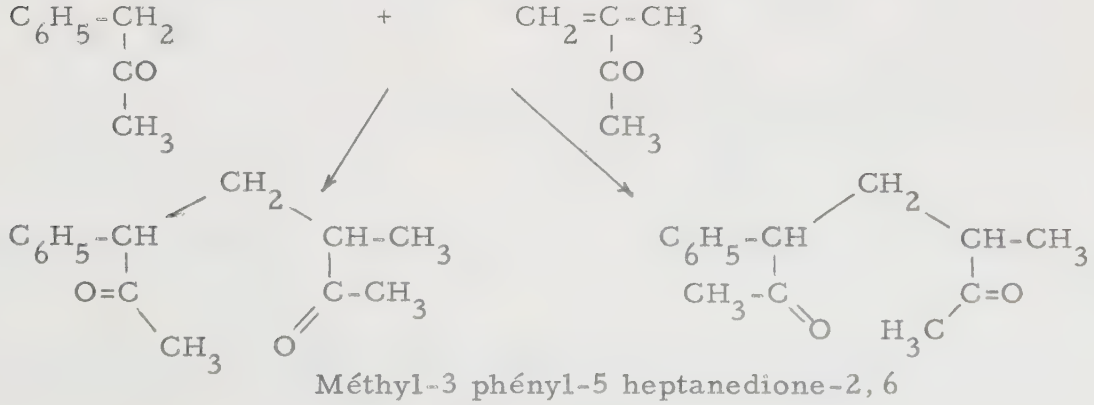
Méthyl-2 biphényle

SHERWOOD et Coll. (33) et GOMBERG et PERNERT (34) décrivent le méthyl-4 biphényle comme un solide (F : 47°5) alors que le méthyl-2 biphényle que nous avons obtenu à partir de la butène-3 one-2 et la propiophénone est liquide.

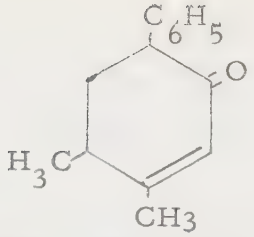
Comme l'hydrocarbure que nous avons isolé est un méthylbiphényle solide (F = 46°5), la cyclohexènone produit de l'addition de la butène-3 one-2 sur la méthylbenzylcétone est le composé (I) c'est-à-dire la méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1.

b) Méthyl-3 butène-3 one-2

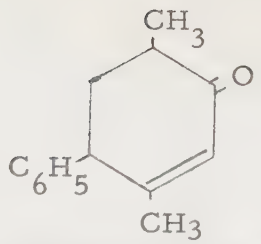
L'équation générale peut s'écrire :



Méthyl-3 phényl-5 heptanedione-2, 6
(non isolée)



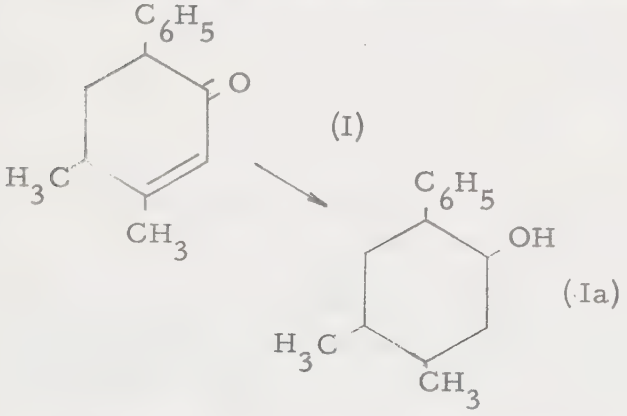
A : diméthyl-3, 4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1



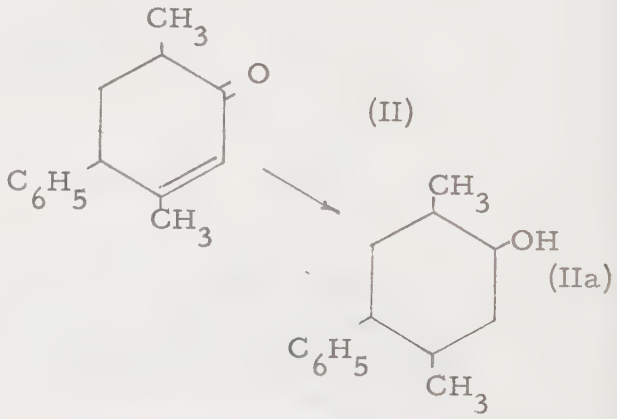
B : diméthyl-3, 6 phényl-4 cyclohexène-2 one-1

WILDMAN (35) décrit le composé (I) comme étant un solide fondant à 59°5-61°5, alors que la cyclohexènone obtenue est liquide.

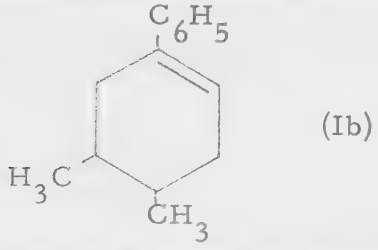
Par hydrogénation sur nickel Raney, suivie de la déshydratation par le mélange acide phosphorique-anhydride phosphorique du cyclohexanol obtenu, on isole un cyclohexène qui déshydrogéné sur soufre, conduit à un diméthyl-biphényle. Ce biphényle peut être oxydé par le permanganate de potassium en solution diluée en un acide biphényle-dicarboxylique.



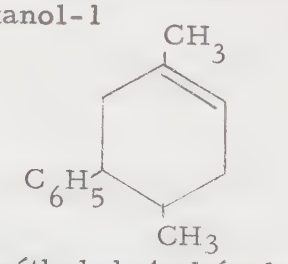
Diméthyl-4, 5 phényl-2 cyclohexanol-1



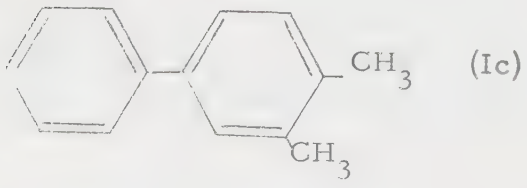
Diméthyl-2, 5 phényl-4 cyclohexanol-1



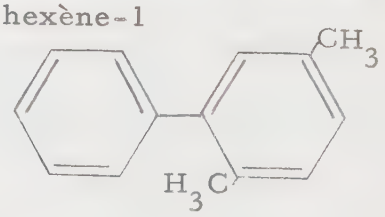
Diméthyl-4, 5 phényl-1 cyclohexène-1



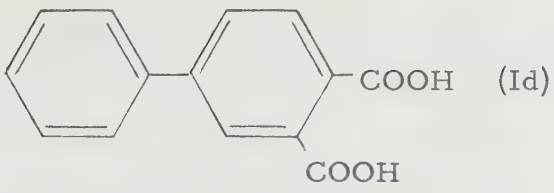
Diméthyl-1, 4 phényl-5 cyclohexène-1



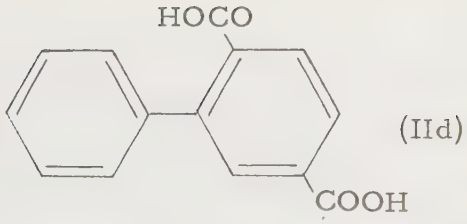
Diméthyl-3, 4 biphényle



Diméthyl-2, 5 biphényle



(Id)



(IId)

Acide biphényle-dicarboxylique-3,4 Acide biphényle-dicarboxylique-2,5

Les deux acides possibles sont décrits dans la littérature :

GHIGI (36) : acide biphényle-dicarboxylique-3,4 F = 201-204°
ADLER (31) : acide biphényle-dicarboxylique-3,5 F = 277-278°.

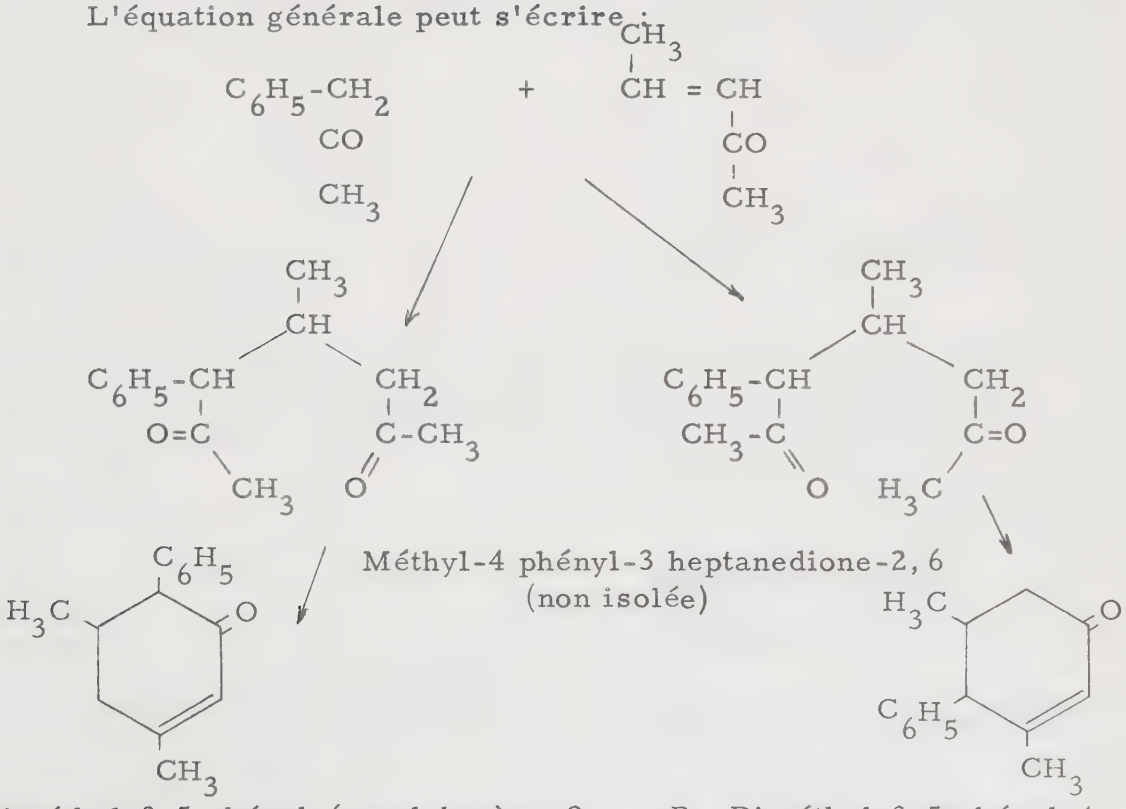
Or, nous obtenons un solide fondant à 204° ; il s'agit donc de l'acide biphényle-dicarboxylique-3,4.

De plus, ZERWECK et SCHUTZ (37) et JOHNSON (29) indiquent pour le diméthyl-3,4 biphényle un point de fusion respectivement de 33° et 30°, ce qui concorde avec nos résultats.

Le produit de condensation de la méthyl-3 butène-3 one-2 sur la méthylbenzylcétone est donc bien le produit (I), c'est-à-dire la diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 et il est possible que le composé décrit par WILDMAN (35) soit un isomère du composé que nous avons préparé.

c) Pentène-3 one-2

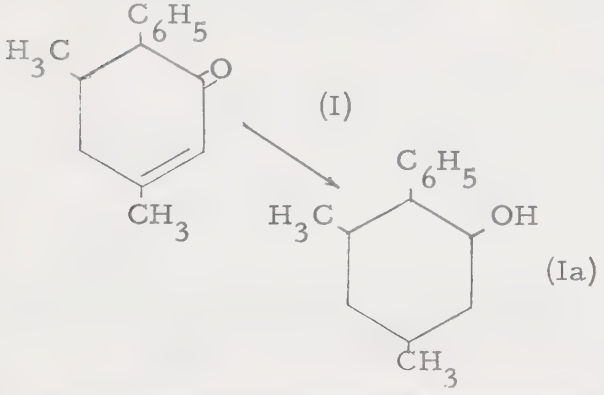
L'équation générale peut s'écrire :



A : Diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

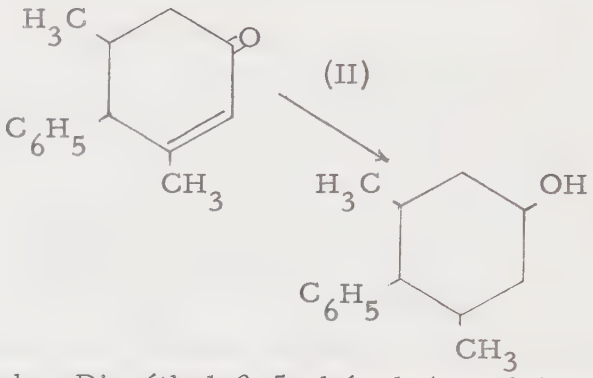
B : Diméthyl-3,5 phényl-4 cyclohexène-2 one-1.

Pour identifier le composé obtenu, nous avons fait le cycle d'opérations habituelles : par hydrogénation catalytique sur nickel Raney, nous avons transformé la cyclohexènone en cyclohexanol qui, déshydraté par le mélange acide phosphorique-anhydride phosphorique, est transformé en cyclohexène. Ce dernier est déshydrogéné sur soufre en hydrocarbure aromatique correspondant.



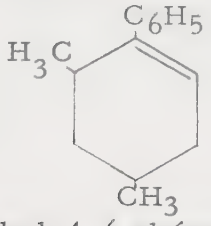
(I) → (Ia)

Diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexanol-1



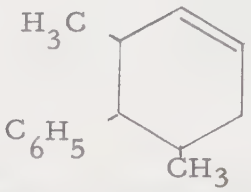
(II) → (IIa)

Diméthyl-3,5 phényl-4 cyclohexanol-1

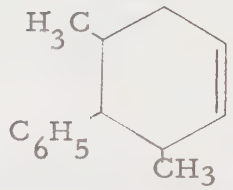


(Ib)

Diméthyl-4,6 phényl-1 cyclohexène-1

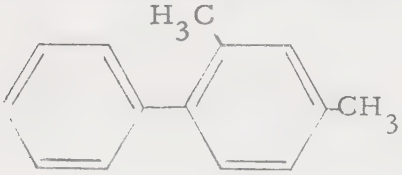


ou



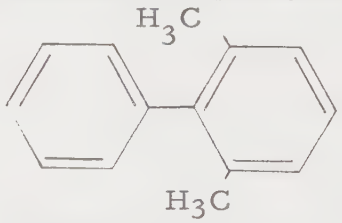
(IIb)

Diméthyl-3,5 phényl-4 cyclohexène-1



(Ic)

Diméthyl-2,4 biphényle



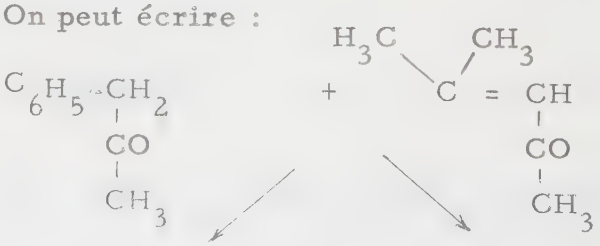
(IIc)

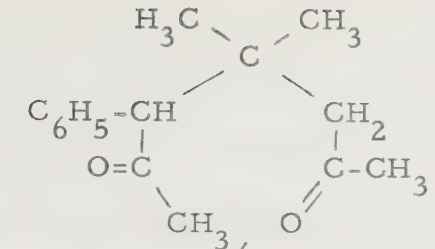
Diméthyl-2,6 biphényle

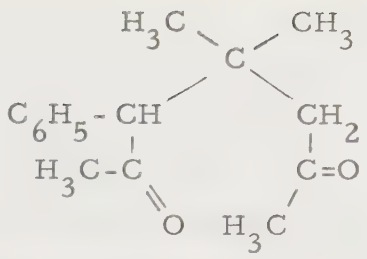
L'identité des spectres I.R. du composé obtenu (Ic ou IIc) et du diméthyl-2,4 biphényle préparé à partir de la propiophénone et de la méthylbutènone prouve la structure de l'hydrocarbure et par suite le produit de condensation est le composé (I), c'est-à-dire la diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1.

d) Oxyde de mésityle

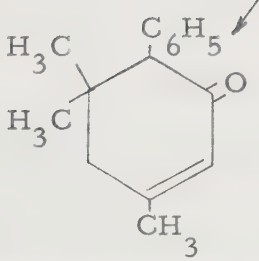
On peut écrire :

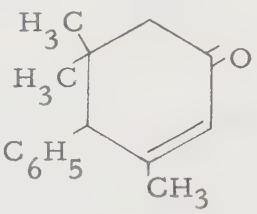






Diméthyl-4, 4 phényl-3 heptanedione-2, 6
(non isolée).



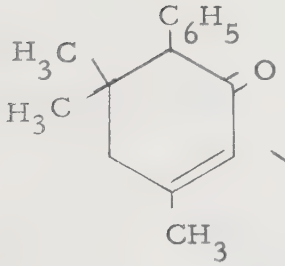


A : Phényl-6 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexène-2 one-1

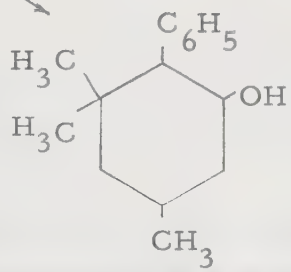
B : Phényl-4 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexène-2 one-1

La difficulté provient cette fois de la présence du groupement gem-diméthyle.

Nous avons pensé tout d'abord appliquer le même traitement que dans les autres cas : hydrogénation de la cyclohexènone en cyclohexanol.
: déshydratation du cyclohexanol en cyclohexène
: traitement du cyclohexène obtenu par le soufre.

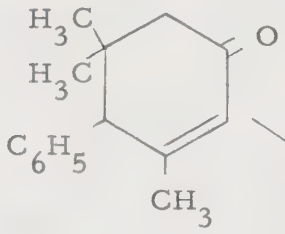


(I)

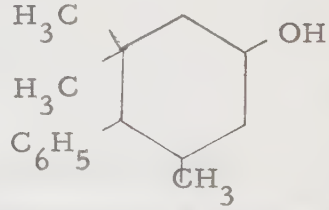


(Ia)

Phényl-2 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanol-1

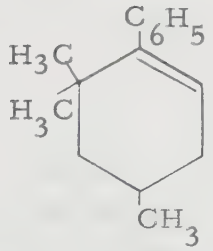


(II)



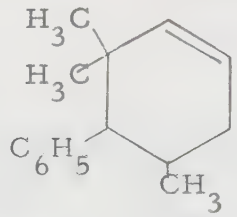
(IIa)

Phényl-4 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanol-1

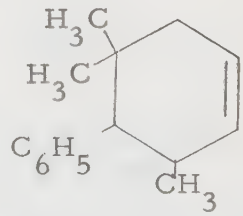


(Ib)

Phényl-1 triméthyl-4, 6, 6 cyclohexène-1



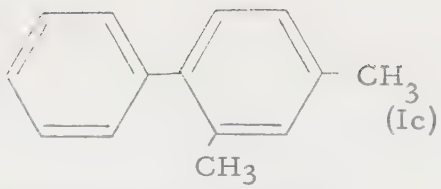
ou



(IIb)

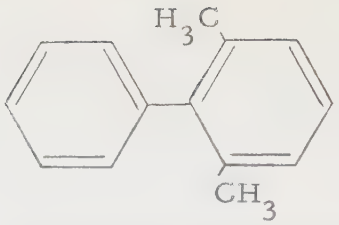
Phényl-4 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexène-1 ou

Phényl-4 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexène-1.



(Ic)

Diméthyl-2, 4 biphényle



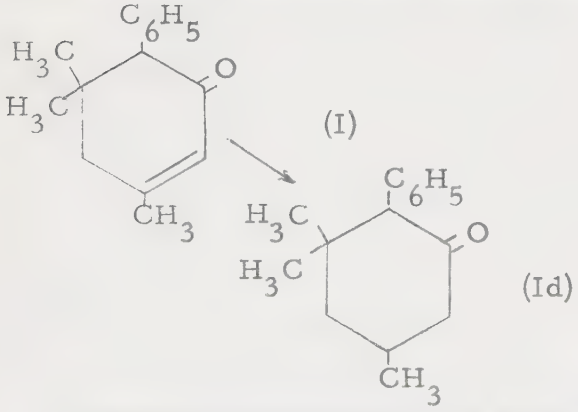
(IIc)

Diméthyl-2, 6 biphényle

Le traitement du cyclohexène par le soufre avait pour but d'enlever un méthyle et en même temps de déshydrogéner. Nous avons d'ailleurs obtenu effectivement un composé de formule brute : $C_{14}H_{14}$.

Nous avons comparé le spectre I.R. de ce composé avec celui du diméthyl-2, 4 biphényle préparé à partir du produit de condensation propiophénone-méthyl-3 butène-3 one-2. Comme ils sont très nettement différents (voir spectres 7 et 8), nous avons pensé que le produit obtenu pouvait être le diméthyl-2, 6 biphényle sans être affirmatif, car les constantes physiques des diméthyl-biphényles liquides, étant très proches les unes des autres, ne suffisent pas à les caractériser et, d'autre part, nous n'avons pu oxyder cet hydrocarbure en acide biphényle-dicarboxylique.

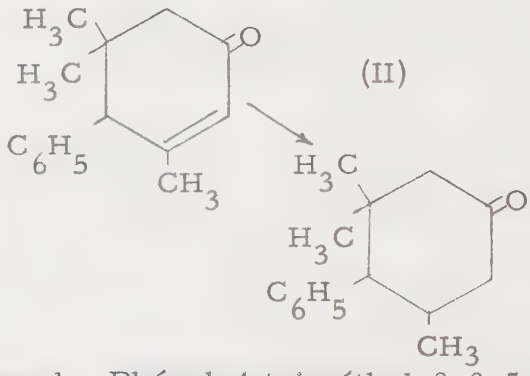
Afin de posséder une preuve positive, nous avons essayé d'identifier le cyclohexane correspondant à la cétone de départ en le synthétisant. La cyclohexénone est hydrogénée catalytiquement sur nickel Raney en cyclohexanone et celle-ci , traitée par la méthode de Wolf-Kishner, nous conduit au cyclohexane.



(I)

(Id)

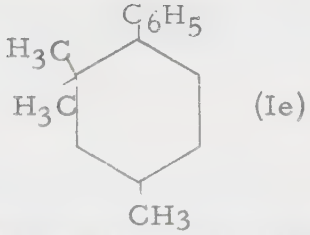
Phényl-2 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanone-1



(II)

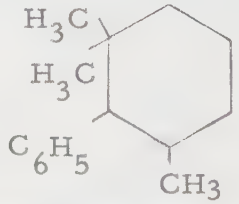
(IId)

Phényl-4 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanone-1



(Ie)

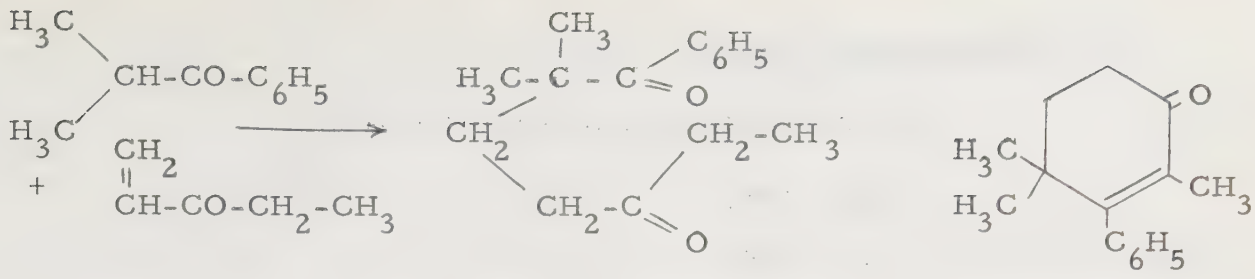
Phényl-1 triméthyl-2, 2, 4 cyclohexane



(IIe)

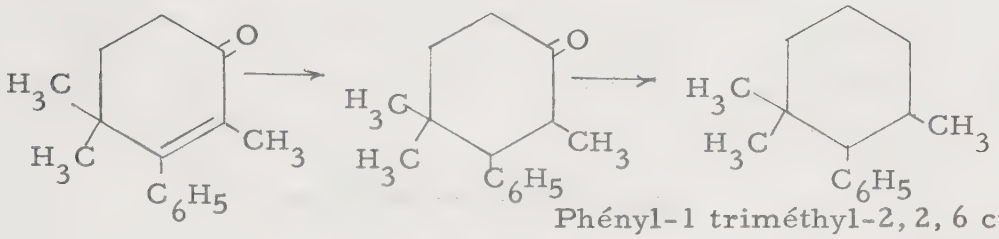
Phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexane.

En nous référant aux résultats déjà obtenus, nous avons d'abord synthétisé le phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexane par condensation de l'isopropylphénylcétone sur la pentène-1 one-3.



Phényl-3 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexène-2 one-1

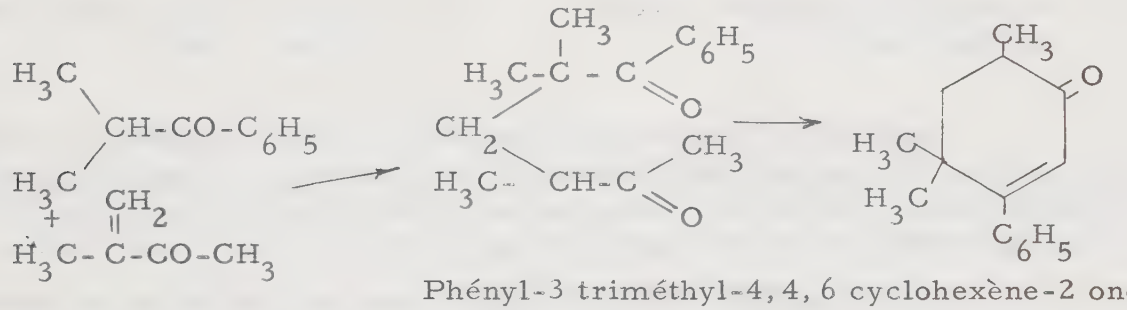
La cyclohexènone est hydrogénée en cyclohexanone et celle-ci transformée en cyclohexane par la méthode de Wolf-Kishner



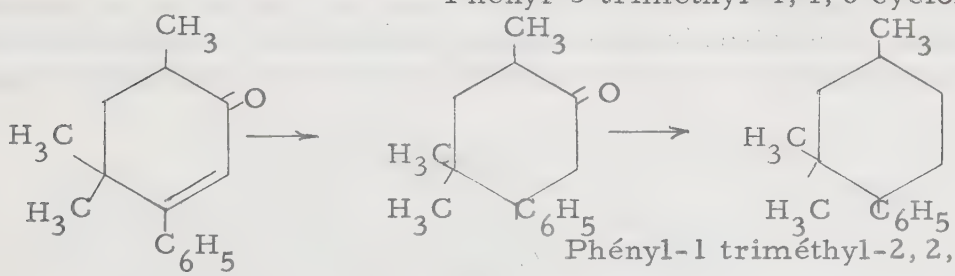
Phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexane.

Ce cyclohexane de structure (IIe) s'est révélé au spectre I.R. différent du cyclohexane obtenu à partir du produit de condensation méthylbenzylcétone-oxyde de mésityle (voir spectres n° 2 et 3), ce qui nous a conduit à synthétiser l'autre cyclohexane possible.

La condensation de l'isopropylphénylcétone sur la méthyl-3 butène-3 one-2 a alors permis d'obtenir le phényl-1 triméthyl-2, 2, 4 cyclohexane.



Phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1

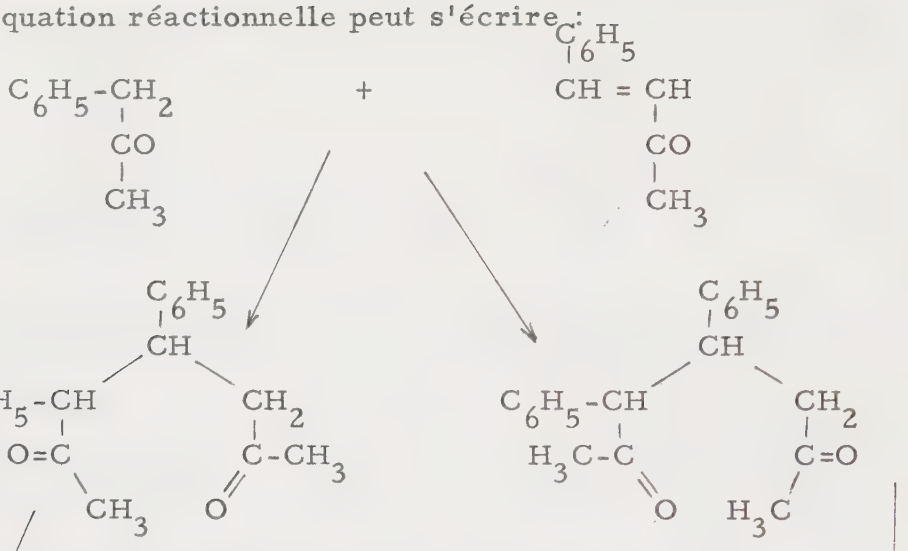


Phényl-1 triméthyl-2, 2, 4 cyclohexane

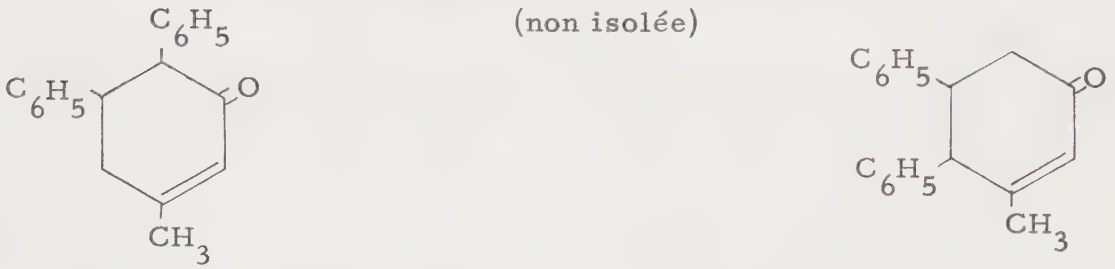
Le spectre I.R. de ce composé, identique à celui du cyclohexane obtenu à partir du produit de condensation, nous a permis d'attribuer la structure (I) à celui-ci. L'addition de la méthylbenzylcétone sur l'oxyde de mésityle conduit donc à la phényl-6 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexène-2 one-1 (structurel).

e) Phényl-4 butène-3 one-2

L'équation réactionnelle peut s'écrire :



Diphényl-3, 4 heptanedione-2, 6
(non isolée)

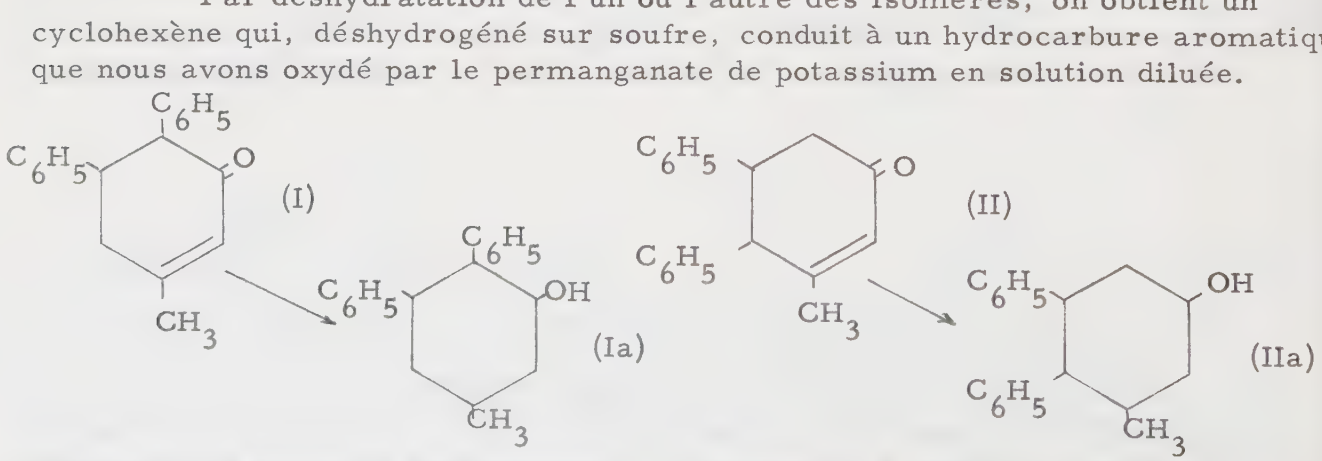


A : Diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1

B : Diphényl-4, 5 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1

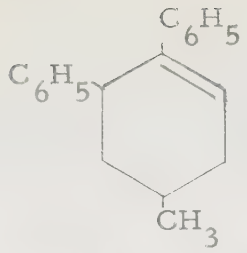
Pour lever l'indétermination, nous avons hydrogéné la cyclohexènone en cyclohexanol ce qui nous a conduit à deux isomères selon que l'on opère catalytiquement sur nickel Raney ou par le sodium et l'alcool suivi d'une hydrogénation catalytique du mélange d'alcools saturé et éthylénique obtenu.

Par déshydratation de l'un ou l'autre des isomères, on obtient un cyclohexène qui, déshydrogéné sur soufre, conduit à un hydrocarbure aromatique que nous avons oxydé par le permanganate de potassium en solution diluée.

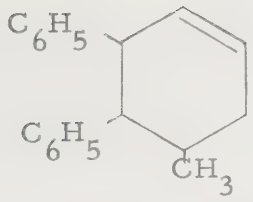


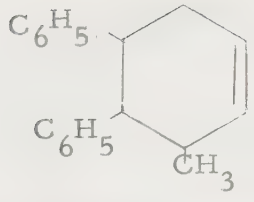
Diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1

Diphényl-3, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1



(Ib)

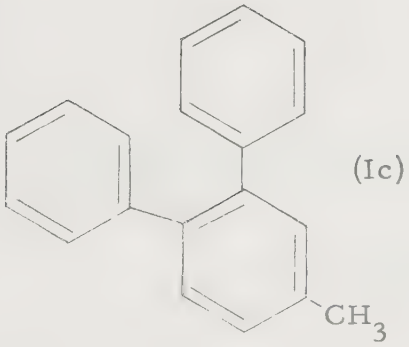




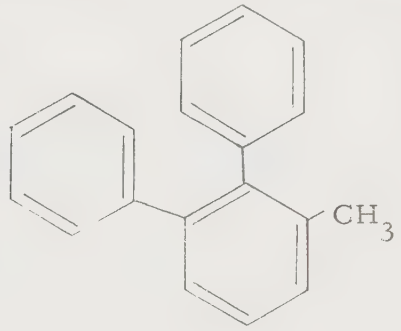
(IIb)

Diphényl-5, 6 méthyl-4 cyclohexène-1

Diphényl-3, 4 méthyl-5 cyclohexène-1
ou
Diphényl-4, 5 méthyl-3 cyclohexène-1



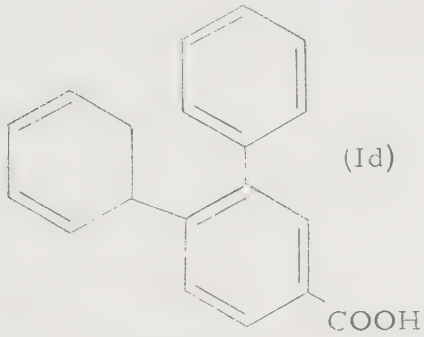
(Ic)



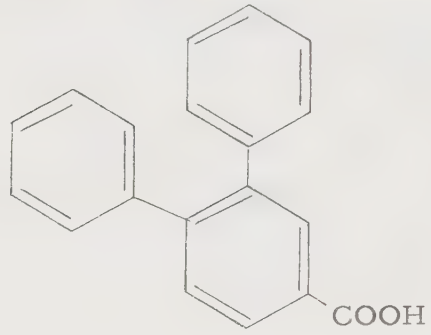
(IIc)

Méthyl-4' o-terphényle

Méthyl-3' o-terphényle



(Id)



(IId)

Acide o-terphényle-carboxylique-4'

Acide o-terphényle-carboxylique-3'

Ces deux acides ont été préparés par ADLER (30, 38) :

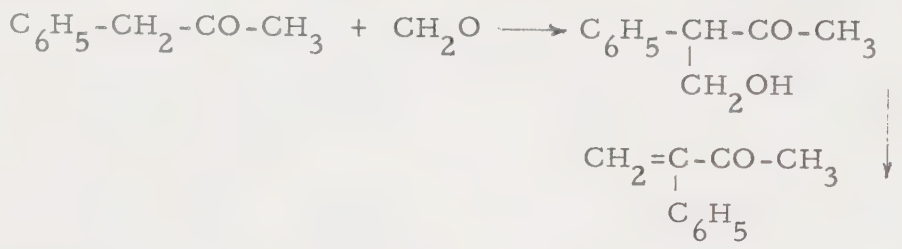
Acide o-terphényle-carboxylique-3' (II d) : F = 161°
Acide o-terphényle-carboxylique-4' (Id) : F : 218°.

Le composé que nous avons obtenu a un point de fusion de 223°, il s'agit donc de l'acide o-terphényle-carboxylique-4' et de ce fait le produit de condensation de la méthylbenzylcétone et de la phényl-4 butène-3 one-2 est la diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 de structure (I).

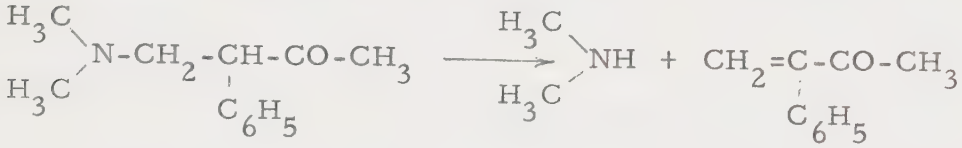
D'autre part, par déshydratation de la diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 par le chlorure de zinc anhydre, nous avons obtenu un isomère du produit de départ que nous n'avons pas cherché à identifier.

f) Condensation du formol sur la méthylbenzylcétone

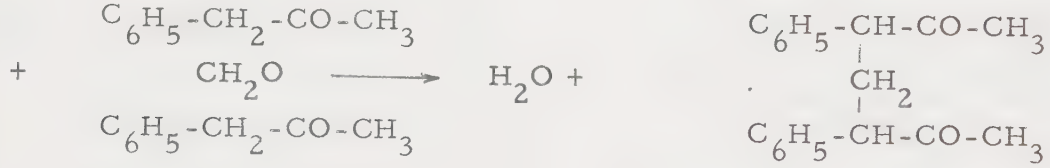
Nous pensions condenser le formol, sous forme de "trioxyméthylène", sur la méthylbenzylcétone afin d'aboutir au cétol correspondant que nous aurions déshydraté en phényl-3 butène-3 one-2.



La phényl-3 butène-3 one-2 a été préparée par WILSON et ZU-YOONG KYI (39) à partir de la diméthylamino-4 phényl-3 butanone-2.

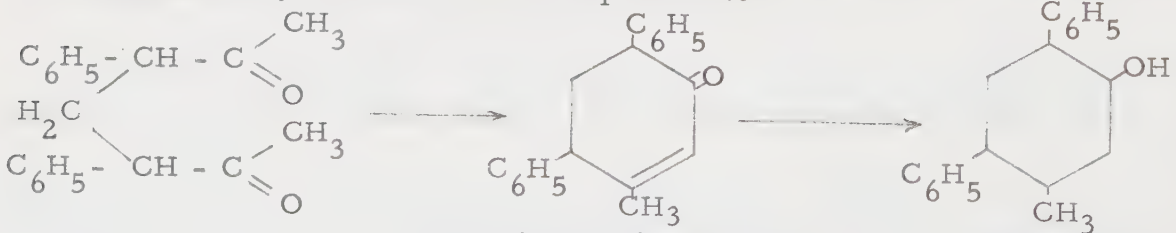


Au lieu d'obtenir le cétol comme nous l'attendions, il y a eu entre le formol et la méthylbenzylcétone une réaction de Knoevenagel qui a conduit à la diphényl-3, 5 heptanedione-2, 6.



Diphényl-3, 5 heptanedione-2, 6

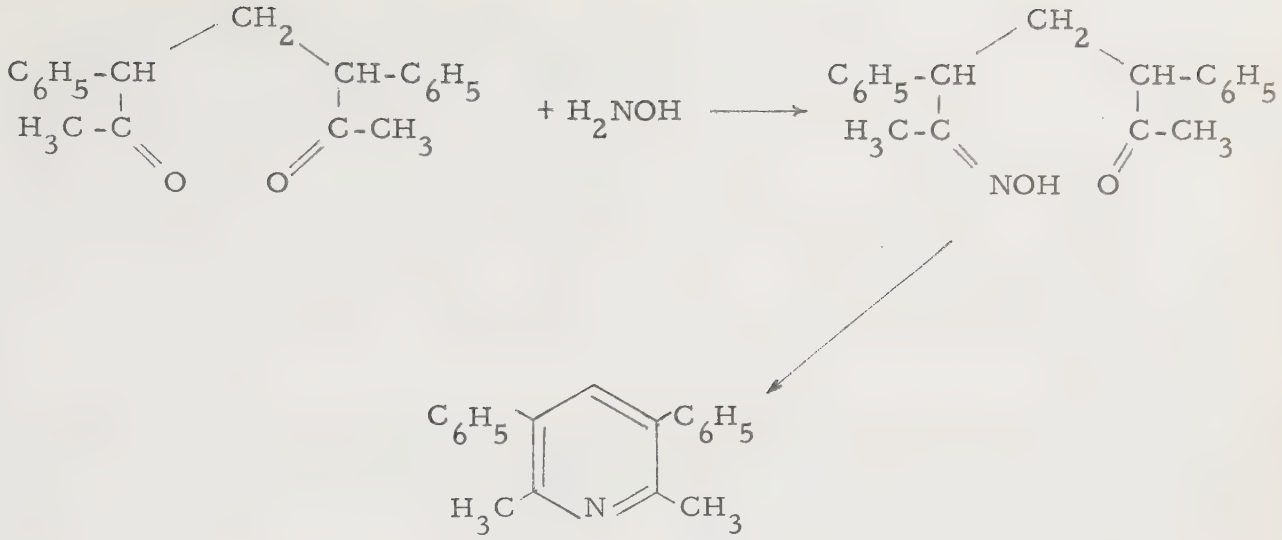
Traitée par l'acide acétique à chaud, cette δ-dicétone s'est cyclo-déshydratée en deux cyclohexènones, isoméres baeyeriens, que nous avons hydrogénées en cyclohexanols correspondants.



Diphényl-4, 6 méthyl-3 cyclo-hexène-2 one-1

Diphényl-2, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1

Enfin l'oxime de la dicétone, que nous n'avons pu isoler, nous a conduit, en la traitant par l'acide chlorhydrique, à une pyridine :



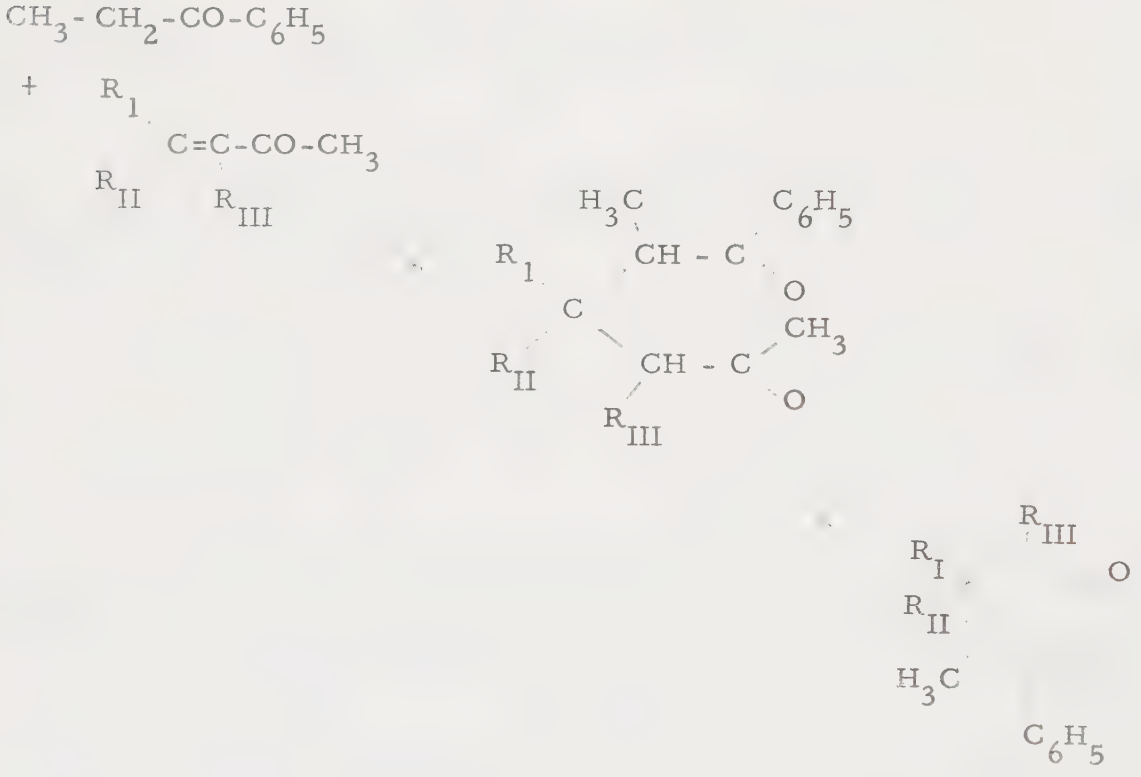
Diméthyl-2, 6 diphényl-3, 5 pyridine.

III - CONDENSATION AVEC LA PROPIOPHENONE

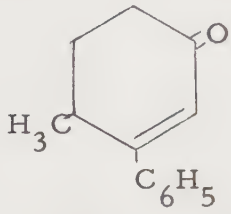
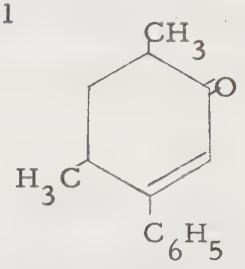
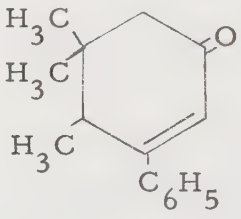
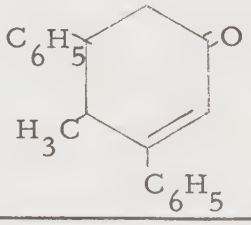
Cétones α-éthyléniques utilisées :

Butène-3 one-2	$CH_2=CH-CO-CH_3$
Méthyl-3 butène-3 one-2	$CH_2=C(CH_3)-CO-CH_3$
Oxyde de mésityle	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$
Phényl-4 butène-3 one-2	$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$

La δ-dicétone n'a jamais été isolée, mais s'est cyclodéshydratée au cours de la réaction en cyclohexènone correspondante.

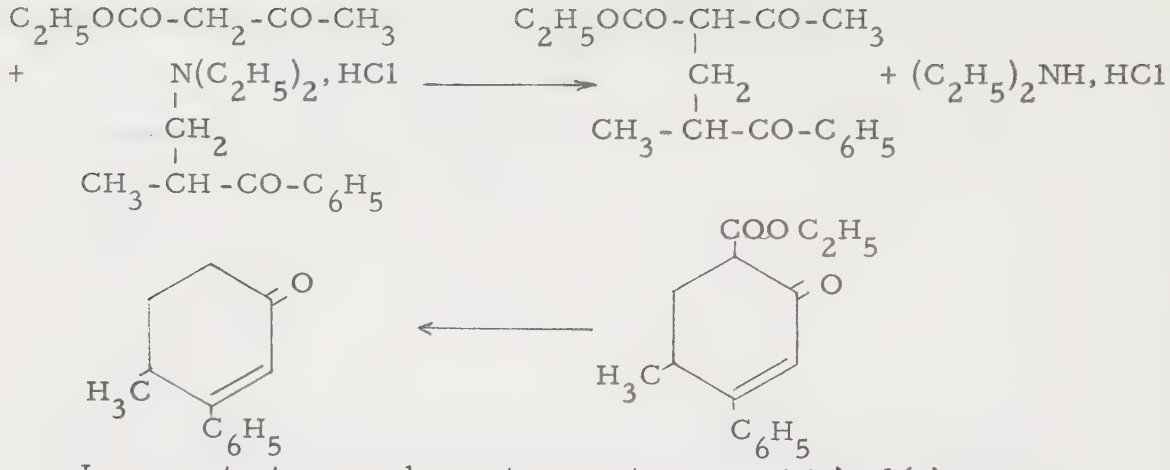


Pour chaque opération, les produits obtenus et les rendements ont été les suivants : (voir tableau page suivante)

Cétones α-éthyléniques	Produits obtenus	Rdt %
Butène-3 one-2 $R_I=R_{II}=R_{III}=H$	Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 	51
Méthyl-3 butène-3 one-2 $R_I=R_{II}=H$, $R_{III}=CH_3$	Diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 	63
Oxyde de mésityle $R_I=R_{II}=CH_3$, $R_{III}=H$	Phényl-3 triméthyl-4, 5, 5 cyclohexène-2 one-1 	20
Phényl-4 butène-3 one-2 $R_I= C_6H_5$, $R_{II}=R_{III}=H$	Diphényl-3, 5 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1 	30

a) Butène-3 one-2

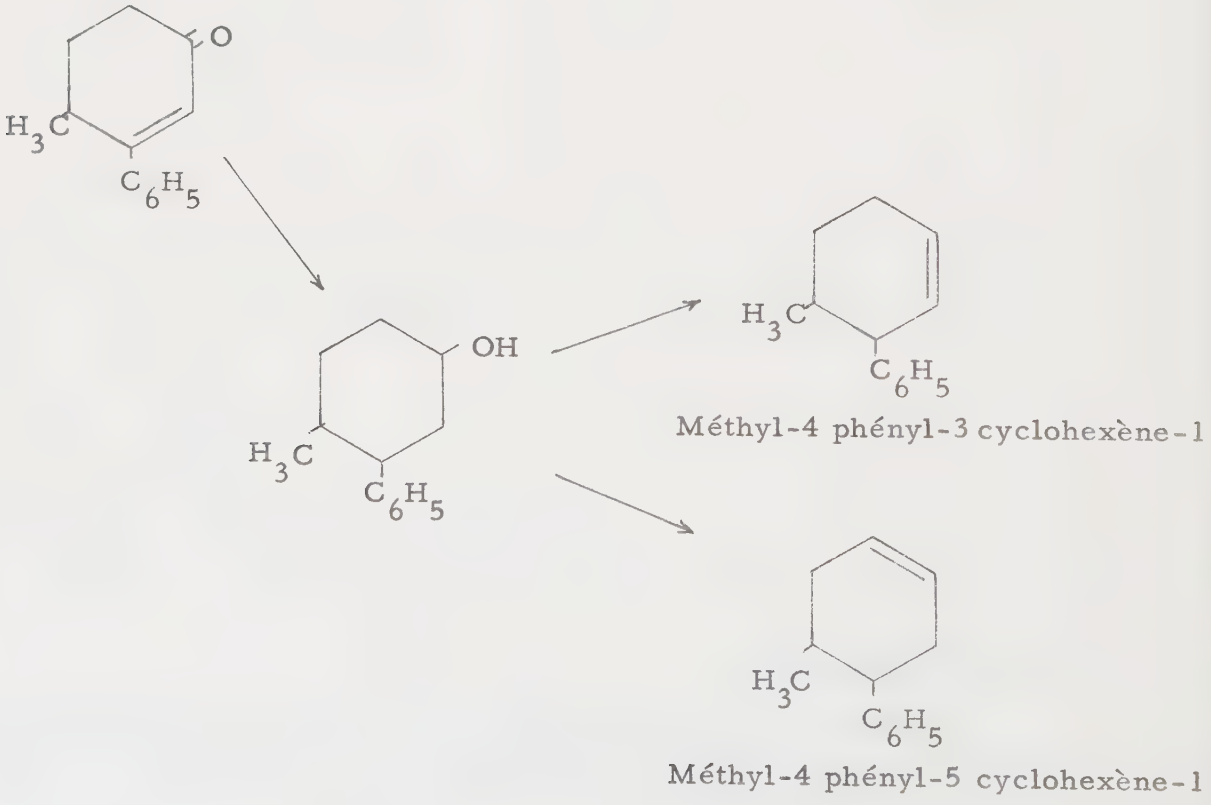
La méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 a déjà été préparée par NOVELLO, CHRISTY et SPRAGUE (40) par condensation de l'acétylacétate d'éthyle sur le chlorhydrate de diéthylamino-1 benzoyl-2 propane :



Les constantes que donnent ces auteurs sont très légèrement différentes de celles que nous avons obtenues :

NOVELLO et Coll. F = 63-65° ; semicarbazone, F = 207-208°.
au lieu de F = 57° ; semicarbazone, F = 195°

Par hydrogénation catalytique sur nickel Raney, cette cyclohexènone a été transformée en méthyl-4 phényl-3 cyclohexanol-1 que nous avons déshydraté en cyclohexène correspondant sous l'action du mélange acide phosphorique-anhydride phosphorique.

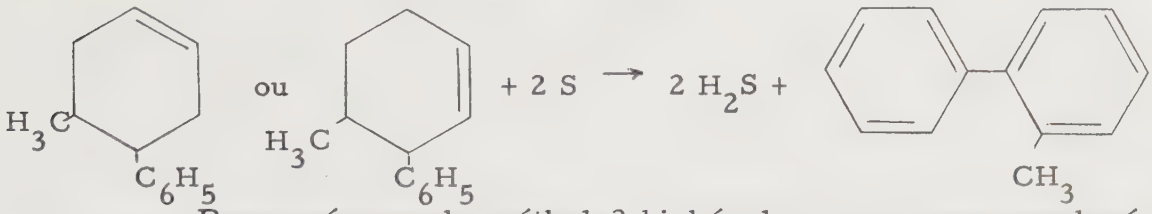


Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-1

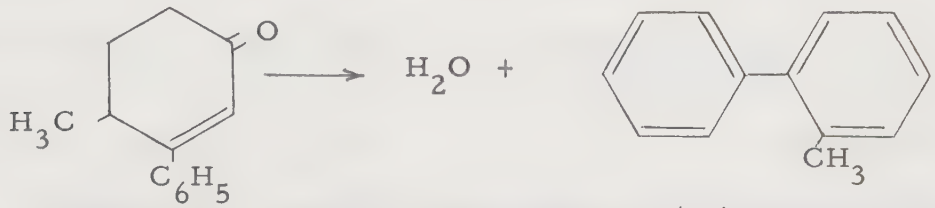
Méthyl-4 phényl-5 cyclohexène-1

Nous n'avons pas identifié l'isomère obtenu.

Par déshydrogénation sur soufre, nous avons essayé d'atteindre l'hydrocarbure aromatique correspondant soit le méthyl-2 biphényle, mais il n'a pas été possible d'obtenir un produit pur.



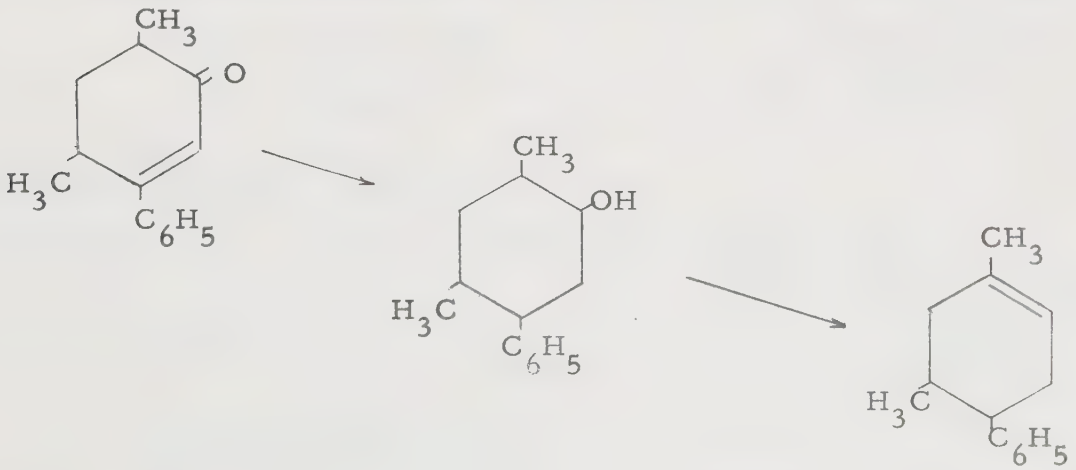
Pour préparer le méthyl-2 biphényle, nous avons employé la méthode décrite par KNOEVENAGEL et VIETH (41) qui consiste à distiller la cyclohexènone sur chlorure de zinc anhydre finement pulvérisé.



SHERWOOD, SHORT et STANSFIELD (33) indiquent uniquement le point d'ébullition du méthyl-2 biphényle, soit Eb_{27} = 130-136°, alors que nous trouvons 122-125° sous 12 mm.

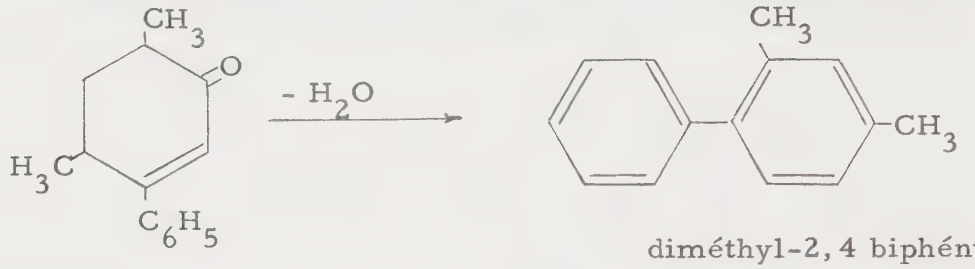
b) Méthyl-3 butène-3 one-2

La diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 a été hydrogénée catalytiquement en présence de nickel Raney en diméthyl-2, 4 phényl-5 cyclohexanol-1 que le mélange acide-phosphorique-anhydride phosphorique permet de déshydrater en cyclohexène.



diméthyl-1, 5 phényl-4 cyclohexène-1

Par action du soufre, nous n'avons pu atteindre le biphényle correspondant. Celui-ci a été préparé par distillation de la cyclohexènone sur chlorure de zinc anhydre finement pulvérisé.



diméthyl-2,4 biphényle

Le diméthyl-2,4 biphényle a les constantes suivantes :

$Eb_{12} = 145°$; $Eb_{760} = 262\text{-}265°$; $n_D^{25} = 1,5780$; $d_4^{25} = 0,991$

Dans la littérature, nous relevons les données suivantes :

ZERWEEK et SCHUTZ (37) : $Eb_{10} = 125\text{-}127°$

JACOBSON (42) : $Eb_{17} = 150\text{-}152°$; $Eb_{767} = 270\text{-}276°$

MEERWEIN, ADAMS et BUCHLOCH (45) : $Eb_{20} = 144\text{-}145°$.

JOHNSON (29) : $n_D^{20} = 1,5844$; $d_4^{20} = 0,995$.

Nous nous apercevons que les constantes publiées sont assez peu concordantes, par contre le spectre I.R. du produit que nous avons obtenu et celui publié par BEAVEN et JOHNSON (44) coïncident.

c) Condensation du formol sur la propiophénone

Par condensation du formol sur la propiophénone, nous sommes passé au cétol correspondant puis à la cétone α-éthylénique.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5 + CH_2O \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}C_6H_5$$

Hydroxy-3 méthyl-2 phényl-1 propanone-1

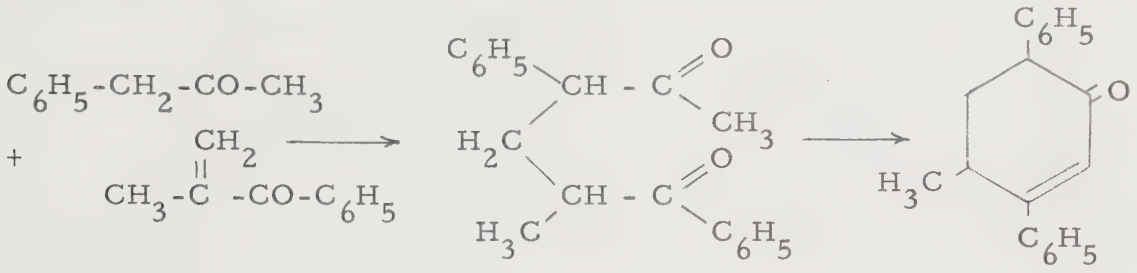
Sans chercher à isoler le cétol nous l'avons déshydraté sur iode.

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \longrightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\text{-}CO\text{-}C_6H_5$$

Benzoyl-2 propène-1

Les constantes physiques du benzoyl-2 propène-1 sont en accord avec TILICHENKO et POPOVA (45), STEVENS et ETTLING (46) et YAKUBOVITCH, RAZUMOVSKII et BELYAEVA (47).

Puis, nous avons condensé la méthylbenzylcétone sur le benzoyl-2 propène-1 :



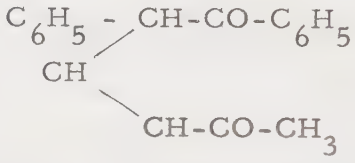
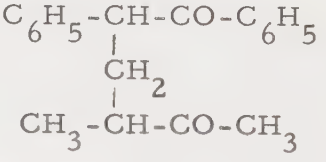
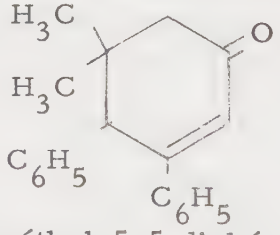
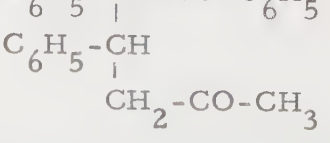
Diphényl-3, 6 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1

Ce composé pourrait être un point de départ pour l'obtention de p-terphényle.

IV - CONDENSATION AVEC LA PHENYLBENZYLCETONE

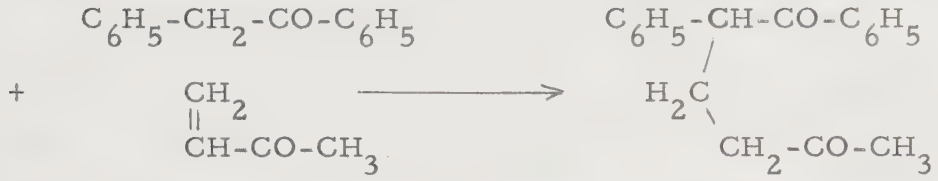
Nous avons utilisé les cétones α-éthyléniques suivantes :

Butène-3 one-2	$CH_2=CH-CO-CH_3$
Méthyl-3 butène-3 one-2	$CH_2=C(CH_3)-CO-CH_3$
Oxyde de mésityle	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$
Phényl-4 butène-3 one-2	$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$

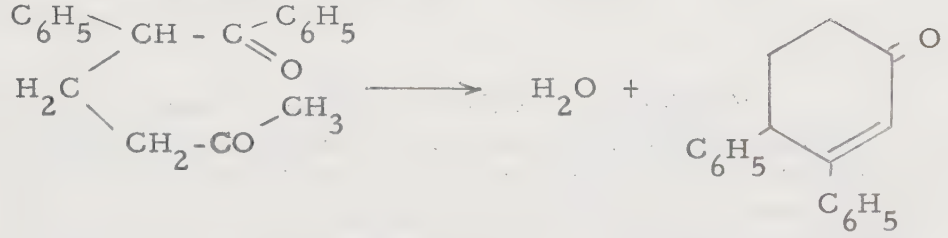
Cétone α-éthylénique	Produit de condensation	Rdt %
Butène-3 one-2 $CH_2=CH-CO-CH_3$	 Diphényl-1, 2 hexanedione-1, 5	71
Méthyl-3 butène-3 one-2 $CH_2=CH(CH_3)-CO-CH_3$	 Diphényl-1, 2 méthyl-4 hexane-dione-1, 5	15
Oxyde de mésityle $(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$	 Diméthyl-5, 5 diphényl-3, 4 cyclohexène-2 one-1	24
Phényl-4 butène-3 one-2 $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$	 Triphényl-1, 2, 3 hexanedione-1, 5	35

a) Butène-3 one-2

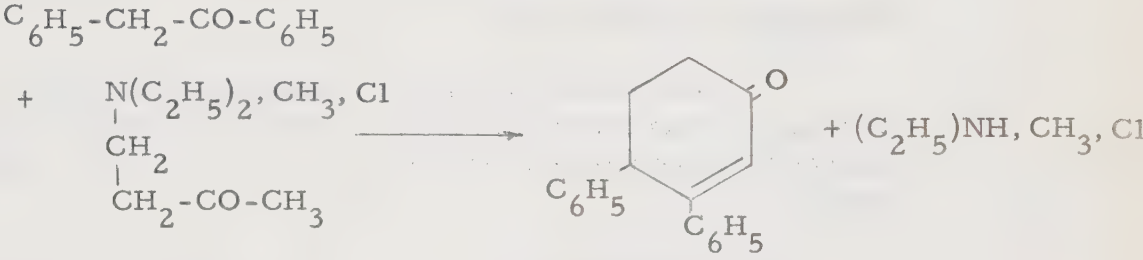
La condensation de la phénylbenzylcétone sur la butène-3 one-2 nous a conduit avec un rendement de 71 % à la diphényl-1, **2** hexanedione-1, 5 :



que l'on peut cyclodéshydrater sous l'action de l'acide chlorhydrique en diphényl-3, 4 cyclohexène-2 one-1 :

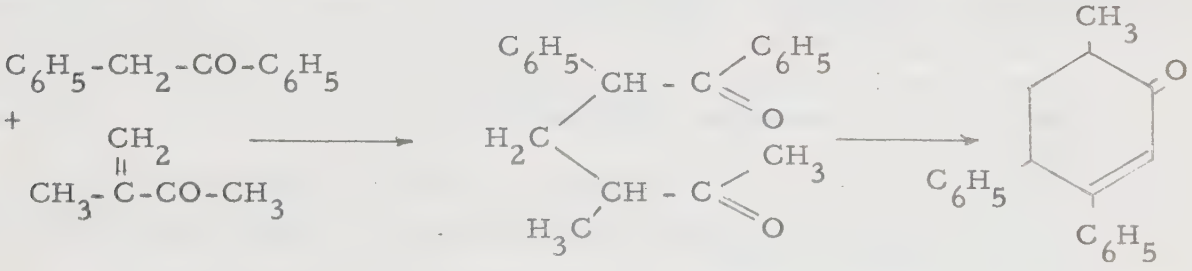


DODDS et Coll. (48) ont déjà obtenu cette cyclohexènone en additionnant sur la phénylbenzylcétone, le chlorure de diéthylméthylamino-4 butanone-2 :



b) Méthyl-3 butène-3 one-2

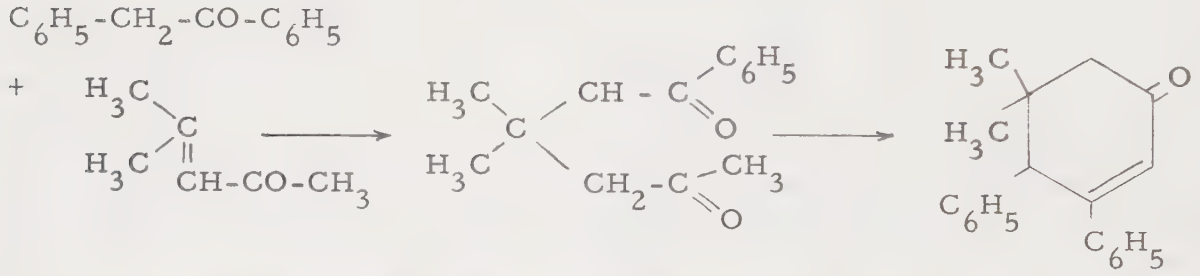
La condensation de la phénylbenzylcétone sur la méthyl-3 butène-3 one-2 conduit avec un rendement de 15 % à la diphényl-1, 2 méthyl-4 hexanedione-1, 5 que l'on peut cycliser en diphényl-3, 4 méthyl-6 cyclohexène-2 one-1 sous l'action de l'acide chlorhydrique :



Si l'on effectue la réaction dans l'alcool en présence de potasse ou dans le méthanol en présence de méthylate de sodium, on peut atteintre respectivement les rendements de 43 et 50 %, mais on obtient cette fois directement la diphényl-3, 4 méthyl-6 cyclohexène-2 one-1.

c) Oxyde de mésityle

Avec l'oxyde de mésityle, nous n'avons pu isoler la dicétone mais le produit cyclisé c'est-à-dire la diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1 (Rendement 24 %).



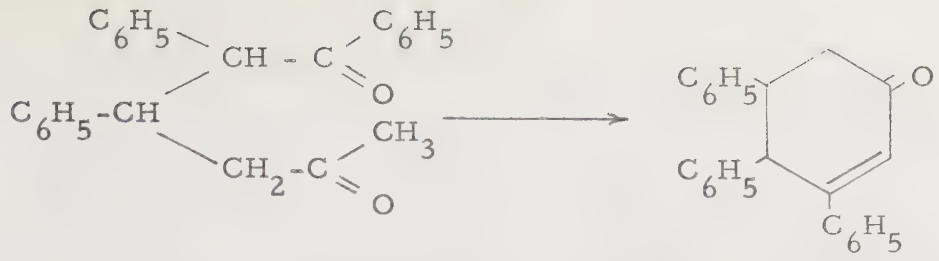
IONESCU et POPESCU (49) effectuant la condensation dans l'alcool en présence d'alcoolate de sodium obtiennent avec des rendements respectifs de 2,5 et 50 % la diphényl-1,2 diméthyl-3,5 hexanedione-1,5 et la diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1. Nous avons repris les essais de IONESCU et POPESCU mais n'avons isolé que la cyclohexènone avec un rendement de 93 %.

d) Phényl-4 butène-3 one-2

Nous avons effectué la condensation avec les réactifs sans solvant, en solution dans l'alcool et dans le benzène et avons obtenu à chaque fois avec des rendements respectivement de 35, 90 et 43 % la triphényl-1,2,3 hexane-dione-1,5 :

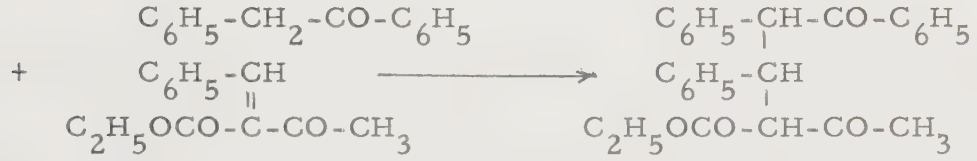
IONESCU, et POPESCU (49) effectuant la même condensation dans l'alcool en présence d'éthylate de sodium obtiennent la même dicétone, mais le point de fusion est 209-211°, alors que nous n'avons pu dépasser 177°. Un essai delon leur méthode nous a d'ailleurs conduit au même produit (F = 177°) mais avec un rendement quantitatif alors que les auteurs ne dépassèrent pas 50 %.

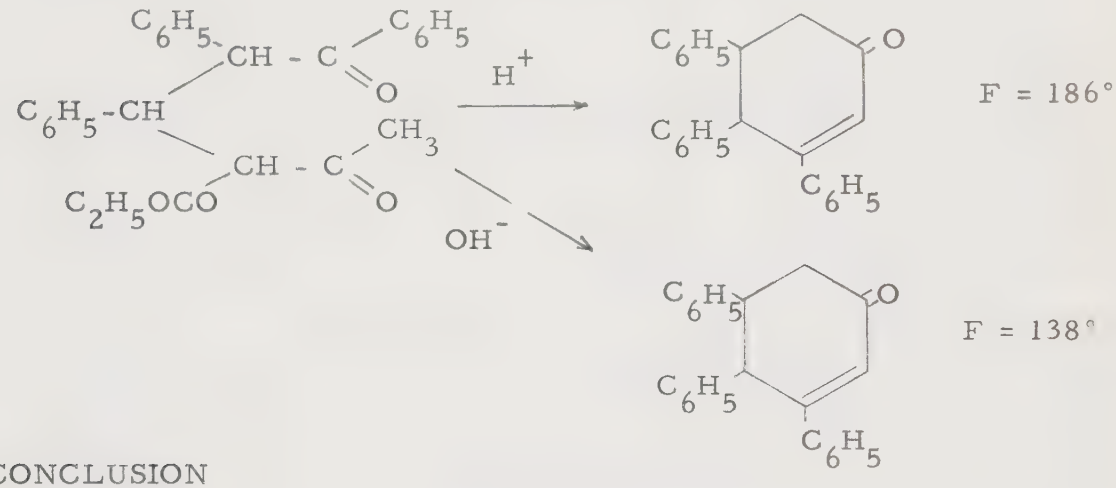
De même la cyclodéshydratation en milieu acide aussi bien qu'en milieu basique nous conduit à la triphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1 ayant un point de fusion de 188°.



IONESCU et POPESCU et CORNUBERT (50) ont décrit cette cyclohexènone et lui attribuent un point de fusion de 139-140°.

KNOEVENAGEL et VIETH (41) qui, comme CORNUBERT condensent la phénylbenzylcétone sur le benzylidène-acétylacétate d'éthyle, séparent d'abord l'acétyl-2 oxo-5 triphényl-3,4,5 pentanoate d'éthyle. Par cyclodéshydratation acide, ils obtiennent une cyclohexènone de point de fusion 186° alors qu'en milieu basique, le point de fusion est de 138°.

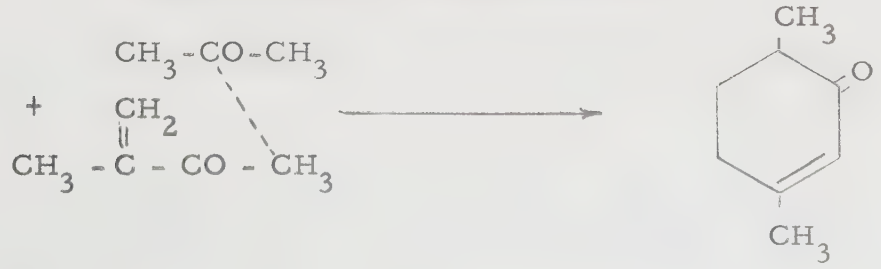




V - CONCLUSION

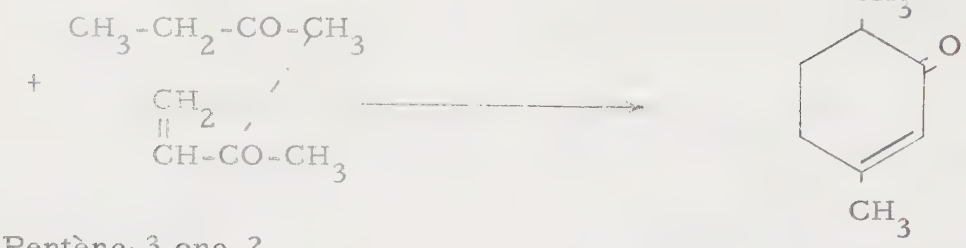
Dans le tableau suivant, nous indiquerons les résultats obtenus avec l'acétone, le méthyléthylcétone et la méthylbenzylcétone c'est-à-dire, tous les cas où la δ -dicétone permet, par cyclodéshydratation d'obtenir deux cyclohexènones isomères de position.

1° - Acétone-méthyl-3 butène-3 one-2



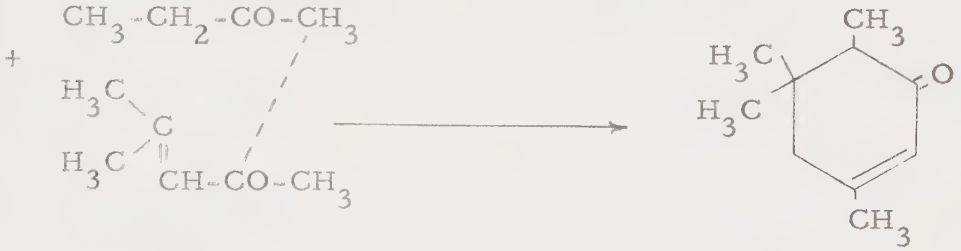
2° - Méthyléthylcétone

Butène-3 one-2

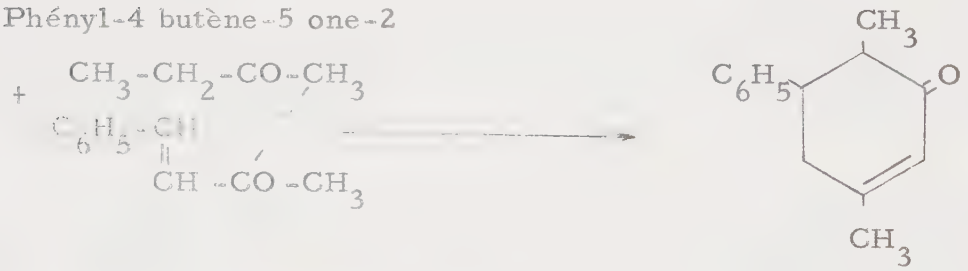


- Pentène-3 one-2

- Oxyde de mésityle



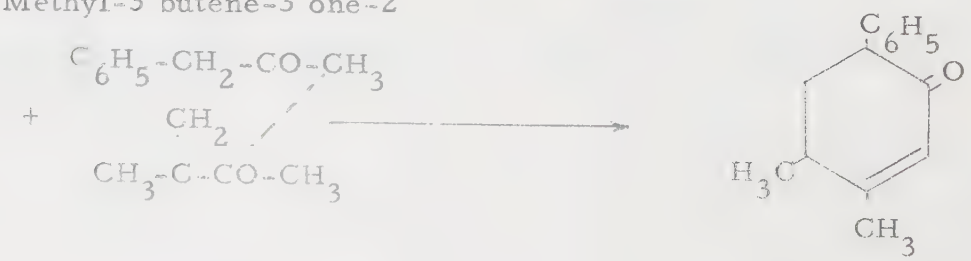
- Phényl-4 butène-5 one-2



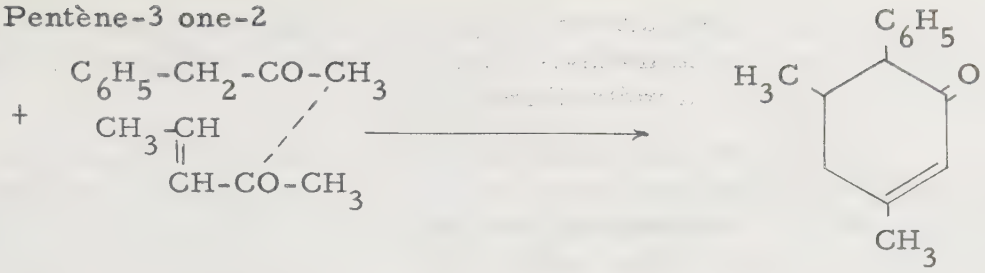
3° - Méthylbenzylcétone

- Butène-3 one-2

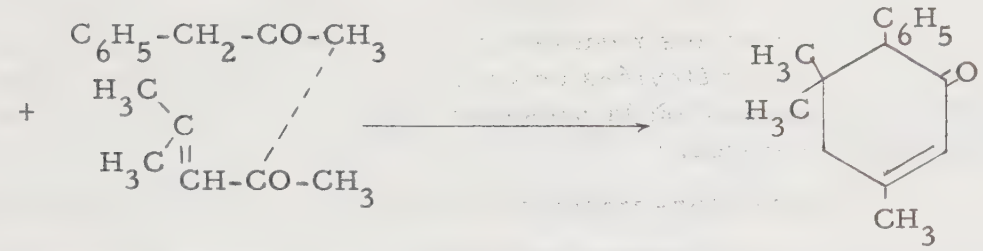
- Méthyl-3 butène-3 one-2



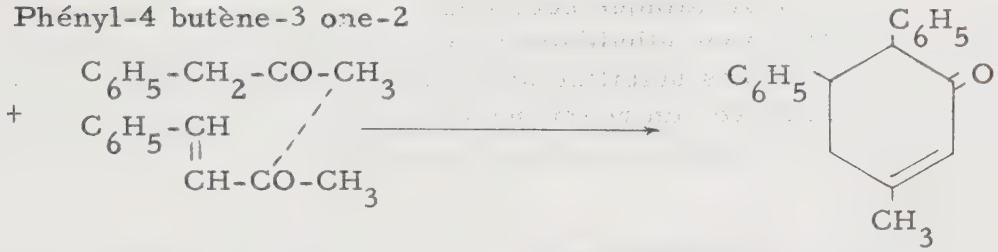
- Pentène-3 one-2



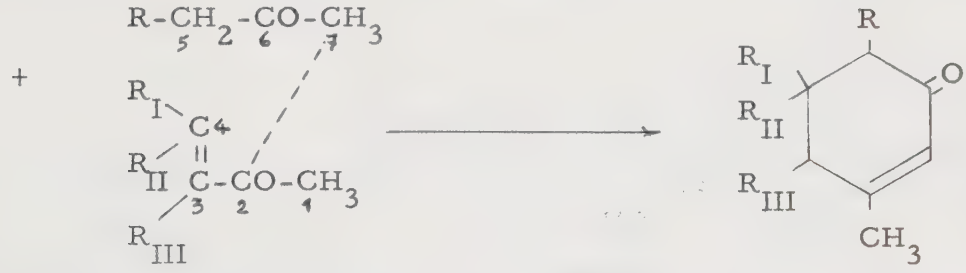
- Oxyde de mésityle



- Phényl-4 butène-3 one-2



Si on met à part le résultat obtenu avec l'acétone, l'équation générale peut s'écrire :



Dans chaque cas, la cyclodéshydratation se produirait entre le groupement carbonyle provenant de la cétone éthylénique, et le groupement méthyle provenant de la cétone saturée, observation en accord avec les résultats obtenus par BLAISE et MAIRE (9), DECOMBE (10), DREUX (13) et récemment par BRISON (69).

Les radicaux R_I et R_{II} ne semblent pas avoir d'influence sur les carbones n° 2 et 6 portant les groupements carbonyles, ce qui peut paraitre normal puisque le carbone n° 4 occupe une position symétrique vis à vis des carbones n° 2 et 6.

D'autre part, R_{III} restant le même, le radical R porté par le carbone n° 5 ne semble pas non plus avoir d'influence sur la cyclisation puisque la méthyléthylcétone et la méthylbenzylcétone donnent les mêmes résultats alors que les radicaux CH_3 et C_6H_5 ont des effets opposés.

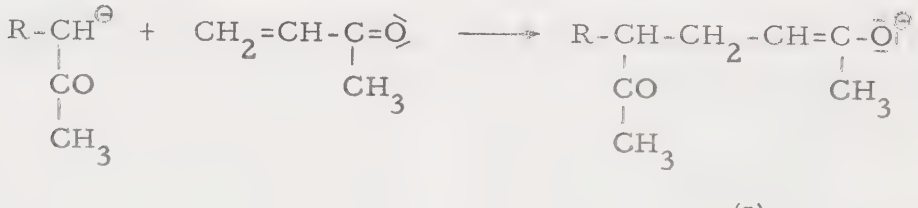
Enfin, le résultat n'est pas plus influencé par le radical R_{III} puisque la butène-3 one-2 et la méthyl-3 butène-3 one-2 conduisent à la même cyclodéshydratation avec la méthylbenzylcétone.

Toutes ces observations nous ont conduit à penser que le mécanisme de la réaction de Michaël serait différent de celui admis jusqu'alors. La structure de la δ -dicétone ne paraissant pas influencer la cyclodéshydratation on est amené à penser que celle-ci n'est pas toujours une étape de la réaction.

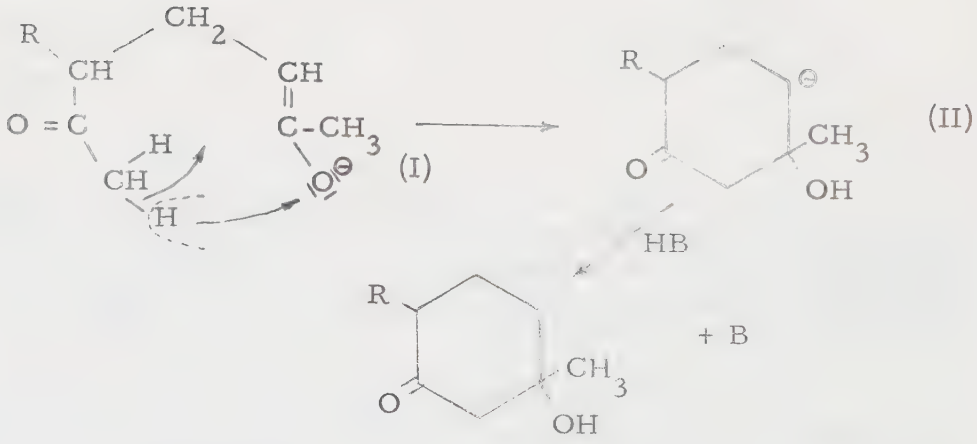
D'autre part, les spectres I.R. de deux δ -dicétones (N° 12 et 13) semblent confirmer les résultats obtenus récemment par FINAR (68) pour qui les dicétones-1,5 méthylées en bout de chaine seraient sous forme cyclique (cétol) ou énolisées d'où la présence d'une forte bande à 3 μ caractéristique des hydroxyles libres.

On peut alors imaginer un mécanisme tenant compte de ce fait.

Il y aurait attaque nucléophile du carbanion, provenant de la cétone saturée, sur la cétone éthylénique pour former un nouveau carbanion (I) mais celui-ci ne serait pas stabilisé sous forme énolique d'une δ -dicétone. Il subirait au contraire, un réarrangement interne conduisant à un nouveau carbanion (II) qui, stabilisé, conduirait au cétol.



(I)



(II)

Le cétol pouvant soit être séparé, soit se déshydrater selon le mécanisme déjà décrit.

Ce mécanisme ne peut expliquer la réaction entre l'acétone et la méthyl-3 butène-3 one-2 de même que toutes les condensations des méthylcétones α-éthyléniques sur les cyclohexanones substituées, condensations

qui conduisent uniquement à des dérivés du naphtalène :

Lorsqu'il n'y a qu'une possibilité de cyclodéshydratation, avec la propiophénone, il est bien évident que ce mécanisme n'est plus valable, puisqu'il ne peut y avoir de réarrangement interne et le mécanisme classique convient parfaitement à expliquer la réaction.

D'autre part, les condensations de la méthyléthylcétone, de la méthylbenzylcétone et de la propiophénone ayant été faites dans des conditions identiques que nous préciseront dans la partie expérimentale, nous pouvons faire un tableau regroupant les différents rendements qui pourront nous permettre d'effectuer une comparaison de l'activité de ces cétones.

Les résultats obtenus avec la phénylbenzylcétone sont difficilement comparables avec les autres car les condensations n'ont pas été effectuées dans les mêmes conditions pour des raisons de solubilité, et de plus, elles ont conduit, sauf pour l'oxyde de mésityle, aux dicétones et non pas aux cyclohexènones.

Cétones α-éthyléniques	Cétones saturées		
	Méthyléthylcétone	Méthylbenzylcétone	Propiophénone
Butène-3 one-2	26 %	63 %	51 %
Méthyl-3 butène-3 one-2	34 %	72 %	63 %
Pentène-3 one-2	26 %	80 %	
Oxyde de mésityle	10 %	73 %	20 %
Phényl-3 butène-3 one-2	24 %	67 %	30 %

On s'aperçoit que l'activité des méthylènes de ces différentes cétones croît de la méthyléthylcétone à la méthylbenzylcétone en passant par la propiophénone, ce qui confirme ce qui est généralement admis.

Mais on peut remarquer que si les rendements avec la méthyléthylcétone et avec la méthylbenzylcétone sont pratiquement constants, ce n'est pas le cas avec la propiophénone puisque les condensations de celle-ci avec l'oxyde

de mésityle et la phényl-4 butène-3 one-2 ont des rendements relativement faibles alors que la réactivité de la propiophénone vis à vis de la butène-3 one-2 et de la méthyl-3 butène-3 one-2 est du même ordre que celle de la méthylbenzylcétone vis à vis de ces mêmes cétones.

Il y a donc certainement, au moins sur l'activité des cétones les unes par rapport aux autres, une forte influence des substituants. Nous n'avons pu l'élucider.

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

I - MODES OPERATOIRES GENERAUX

1° - Condensations cétones saturées - cétones α-éthyléniques

A l'exclusion des condensations avec la phénylbenzylcétone, les conditions opératoires ont été les suivantes :

Dans un ballon de 250 ou 500 ml à trois tubulures (gaine thermométrique, agitateur mécanique, réfrigérant droit), les réactifs, dans la proportion d'une mole de cétone saturée pour un quart de mole de cétone α-éthylénique, sont amenés à 25°. On ajoute alors le catalyseur : potasse méthanolique 3 N (10 ml pour 150 ml de réactifs).

Après l'exothermicité (durée de l'ordre d'une minute), on chauffe à reflux pendant 30 mn, puis on laisse revenir à température ambiante en continuant l'agitation. Au cours de cette période, le liquide, jaune ou incolore avant réaction, devient rouge-brun.

Après neutralisation par l'acide chlorhydrique concentré, le milieu réactionnel s'éclaircit. On dissout le chlorure de potassium formé en ajoutant de l'eau en quantité équivalente à celle des réactifs. On extrait à l'éther. Les extraits éthérés, lavés à l'eau pour éliminer les dernières traces d'acidité, sont séchés sur sulfate de sodium.

2° - Déshydratation des cyclohexanols

Nous avons employé la méthode de BARNES (51) :

L'alcool est agité pendant 1 h à température ambiante avec de l'acide

phosphorique (2 ml d'acide par gramme d'alcool), puis on ajoute l'acide polyphosphorique obtenu par dissolution de l'anhydride dans l'acide (1 g d'anhydride et 3 ml d'acide par gramme d'alcool). On chauffe ensuite au bain-marie bouillant pendant 2 h.

Le mélange refroidi est versé sur deux à trois fois son poids de glace. On extrait à l'éther. Les extraits éthérés, lavés à l'eau jusqu'à neutralité, sont séchés sur sulfate de sodium.

3° - Déshydrogénation des cyclohexènes

On chauffe le cyclohexène avec la quantité théorique de soufre pendant 2 h 30 au bain d'huile à 220-230°.

Le produit brut, obtenu par distillation du mélange réactionnel, est purifié par ébullition dans la potasse méthanolique 3 N pendant 1 h (10 ml de potasse méthanolique par gramme d'hydrocarbure), puis par agitation avec du nickel Raney fraîchement préparé qui retient le soufre organique (52).

4° - Oxydation des hydrocarbures aromatiques méthylés.

On utilise 182 g de permanganate de potassium par groupement méthyle à oxyder soit un excès de 15 %.

Dans un tricol (agitation, réfrigérant droit et boule à brome), on introduit l'hydrocarbure, de la soude (110 ml de soude concentrée 10 N par groupement méthyle à oxyder, soit un excès de 10 % par rapport à la quantité nécessaire pour former le sel), et de l'eau (10 ml par gramme d'hydrocarbure). On chauffe vers 70-80°, puis on coule goutte à goutte la solution à 2 % de permanganate de potassium.

Pour 1000 ml de solution de permanganate, la durée de l'addition est de l'ordre de 8 heures. On chauffe ensuite à reflux pendant 8 heures.

Après addition de quelques gouttes de méthanol pour réduire le permanganate non réagi, on filtre le bioxyde de manganèse formé. La solution est évaporée sous vide pour éliminer les trois quarts de l'eau, puis acidifiée franchement par l'acide chlorhydrique concentré.

Le précipité, filtré et séché, est extrait par un solvant organique afin de séparer l'acide de la silice formée au cours de la réaction.

Signalons que les points de fusion, instantanés, sont pris au bain de mercure lorsque la température est inférieure à 180° et au bloc Maquenne au-dessus. De plus, toutes les températures indiquées n'ont subi aucune correction de colonne émergente.

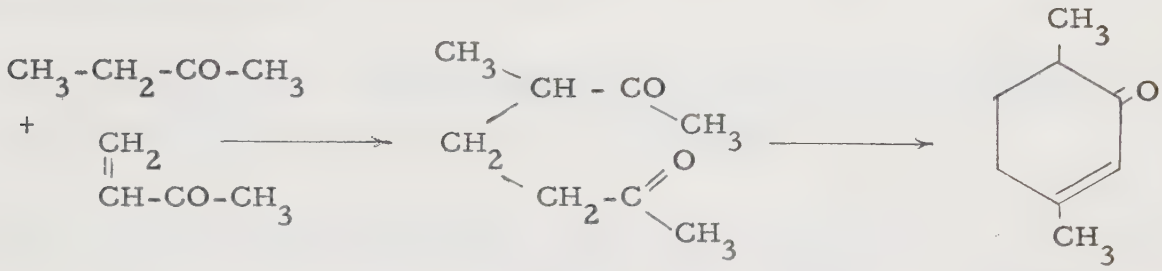
II - METHYLETHYLCETONE

1° - Condensation avec la butène-3 one-2

La butène-3 one-2 a été préparée par action du formol sur l'acétone en présence de potasse méthanolique et déshydratation de l'hydroxy-4 butanone-3 obtenue, selon la méthode de BERGMANN, IKAN et WEILER-FEILCHENFELD (53) :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_2O \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Condensation méthyléthylcétone - butène-3 one-2



Diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthyléthylcétone : 72 g (1 mole)
Butène-3 one-2 : 17,5 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3N : 8 ml

La température s'élève de 25° à 55° lors de l'addition du catalyseur puis se stabilise à 72° lors du reflux.

Après le traitement habituel, on chasse l'éther et la méthyléthylcétone en excès, puis on récupère 8 g de diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1, ce qui représente un rendement de 26 %.

Diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1

Liquide ; $Eb_{12} = 85°$; $n_D^{25} = 1,4819$; $d_4^{25} = 0,944$; R.M. Calc. 36,86 ; Tr. 37,49.

Analyse : $C_8H_{12}O$, Calc. % : C 77,37 H 9,74
Tr. 75,56 9,67.

Semicarbazone - F = 210° (alcool), 185-186° (chauffage lent).

Analyse : $C_9H_{15}ON_3$, Calc. % : N 23,19 ; Tr. 23,41.

Spectre I.R. N° 9 , page 138

Les constantes physiques indiquées par DREUX (13) sont les suivantes : $Eb_{22} = 98°$; $n_D^{22} = 1,4850$; $d_4^{22} = 0,947$.

Semicarbazone - F = 185-186° (Bloc de Lunge).

Hydrogénation de la diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1

Diméthyl-2, 5 cyclohexanol-1

Réactifs - Diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1 : 6 g (0, 05 mole)
Nickel Raney : 3 g
Alcool à 95° G. L. : 100 ml

On absorbe 1, 8 litres d'hydrogène au lieu de 2, 25 litres (théorie).

On filtre le catalyseur, chasse l'alcool et on distille ensuite 5 g de diméthyl-2, 5 cyclohexanol-1, soit un rendement de 78 %.

Diméthyl-2, 5 cyclohexanol-1

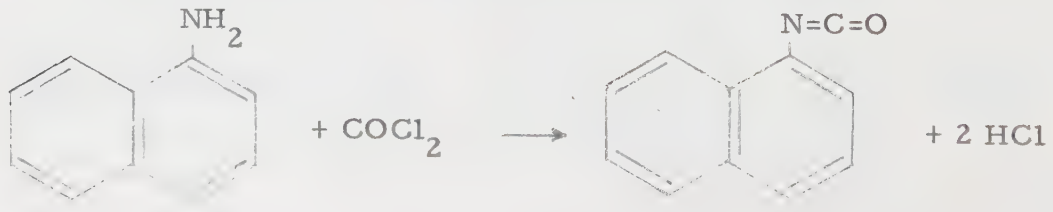
Liquide ; $Eb_{15} = 78-79°$; $n_D^{25} = 1,4556$; $d_4^{25} = 0,906$;

R. M. Calc. 38, 47 ; Tr. 38, 43.

Analyse : $C_8H_{16}O$, Calc. % : C 74, 94 H 12, 58
Tr. 74, 98 12, 63.

α-Naphtyluréthane

L'isocyanate d'α-naphtyle est préparé selon la méthode décrite par VITTENET (54). A la solution de 0, 1 mole (14, 3 g) d'α-naphtylamine dans 50 ml de benzène cristallisable, on ajoute, goutte à goutte, à température ambiante, sous agitation, 60 ml d'une solution à 20 % de phosgène dans le tolène (0, 12 mole).



On filtre le précipité violet mauve formé au cours de l'addition, chasse le benzène et toluène sous vide, et au liquide brun résiduel, on ajoute le cyclohexanol. L'α-naphtyluréthane précipite immédiatement.

F = 170° (éther de pétrole, méthanol).

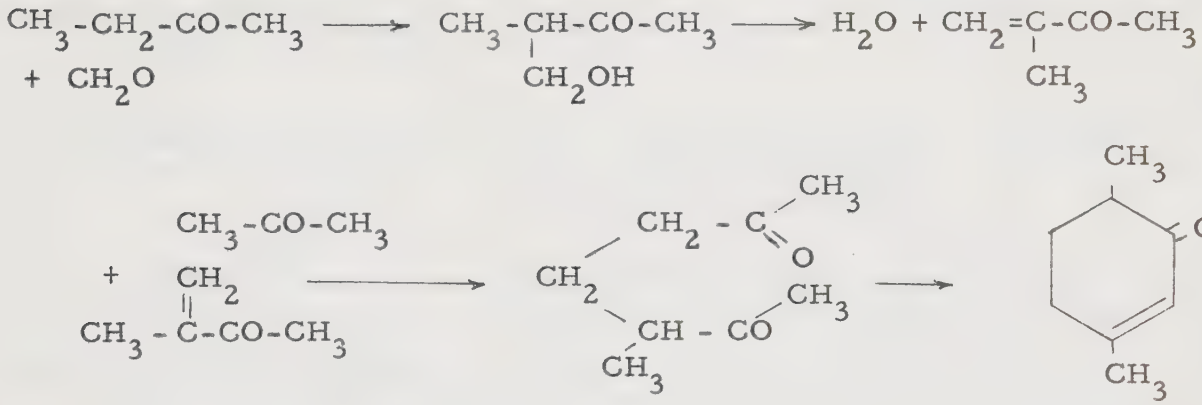
Analyse : $C_{19}H_{23}O_2N$, Calc. % : N 4,71 ; Tr. 4,88.

α-Naphtyluréthane du diméthyl-2,5 cyclohexanol-1 : 172-173° ; UNGNADE et Mc LAREN (18)
α-Naphtyluréthane du diméthyl-3,4 cyclohexanol-1 : 144° ; FARMER et SUTTON (19).

L'alcool obtenu est donc bien le diméthyl-2,5 cyclohexanol et par suite l'addition de la méthyléthylcétone sur la butène-3 one-2 conduit à la diméthyl-3,6 cyclohexène-2 one-1.

Condensation acétone - méthyl-3 butène-3 one-2

La méthyl-3 butène-3 one-2 est préparée par condensation du formol sur la méthyléthylcétone et déshydratation de l'hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2 obtenue, selon le procédé décrit par DREUX (13)



Diméthyl-3,6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Acétone : 100 g (1,7 moles)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 35,5 g (0,42 mole)
Potasse méthanolique 3N : 10 ml

La température s'élève de 25° à 59° lors de l'addition du catalyseur et se stabilise à 60° pendant le reflux.

Après le traitement habituel, on élimine éther et acétone et distille 5 g de diméthyl-3,6 cyclohexène-2 one-1, soit un rendement de 10 %.

Les constantes physiques de la diméthyl-3,6 cyclohexène-2 one-1 ainsi préparée sont très proches de celles du produit de condensation de la méthyléthylcétone sur la butène-3 one-2.

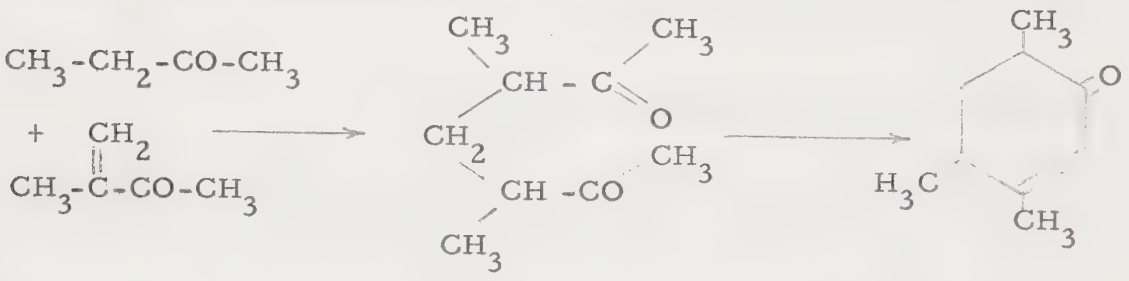
Acétone $Eb_{11} = 84\text{-}85°$; $n_D^{25} = 1,4800$; $d_4^{25} = 0,941$

Méthyléthylcétone $Eb_{12} = 85°$; $n_D^{25} = 1,4819$; $d_4^{25} = 0,944$.

Les semicarbazones ont exactement le même point de fusion (210°) de plus, les spectres I.R. de chaque composé sont identiques, prouvant ainsi que les deux condensations conduisent au même produit.

2° - Condensation avec la méthyl-3 butène-3 one-2

Condensation méthyléthylcétone - méthyl-3 butène-3 one-2



Triméthyl-3, 4, 6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthyléthylcétone : 72 g (1 mole)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 21 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 8 ml

La température s'élève de 25° à 70° après addition du catalyseur puis se stabilise à 77° lors du reflux.

Après le traitement habituel, on distille 11 g de triméthyl-3, 4, 6 cyclohexène-2 one-1, ce qui représente un rendement de 34 %.

Triméthyl-3, 4, 6 cyclohexène-2 one-1

Liquide ; $Eb_{19} = 102\text{-}104°$; $n_D^{25} = 1,4790$; $d_4^{25} = 0,937$.

R.M. Calc. 41,48 ; Tr. 41,81.

Semicarbazone - F = 190° (alcool).

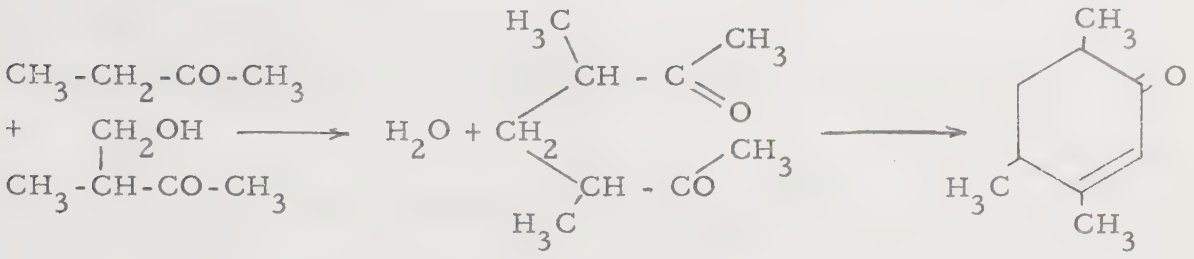
Analyse : $C_{10}H_{17}ON_3$, Calc. % : N 21,52 ; Tr. 21,48.

Les constantes physiques sont en accord avec celles données par DREUX (13) :

$Eb_{745} = 212°$; $n_D^{17} = 1,4840$; $d_4^{17} = 0,943$.

Semicarbazone - F = 191-192°.

Condensation méthyléthylcétone - hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2



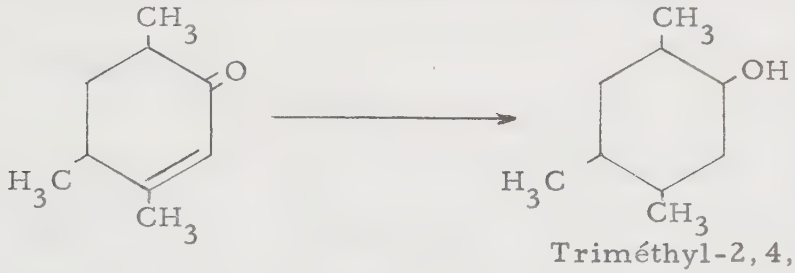
Triméthyl-3, 4, 6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthyléthylcétone : 72 g (1 mole)
Hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2 : 25, 5 g (0, 25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 5 ml

On ne constate pas d'exothermicité. Après un chauffage à reflux d'une demi-heure au cours duquel la température est de 77°, on neutralise et extrait à l'éther.

Le traitement habituel conduit à 8 g de triméthyl-3, 4, 6 cyclohexène-2 one-1, ce qui représente un rendement de 25 %.

Hydrogénation de la triméthyl-3, 4, 6 cyclohexène-2 one-1



Triméthyl-2, 4, 5 cyclohexanol-1

Réactifs - Triméthyl-3, 4, 6 cyclohexène-2 one-1 : 13, 8 g (0, 1 mole)
Nickel Raney : 4 g
Alcool à 95° G. L. : 120 ml

La quantité théorique d'hydrogène nécessaire est de 4, 5 litres, en fait, l'absorption s'arrête à 4 litres. Après filtration du nickel et élimination de l'alcool, on distille 11 g de triméthyl-2, 4, 5 cyclohexanol-1. Le rendement est de 77 %.

Triméthyl-2, 4, 5 cyclohexanol-1

Liquide, $Eb_{18} = 94°$; $n_D^{25} = 1,4570$; $d_4^{25} = 0,912$

R. M. Calc. 43, 09 ; Tr. 42, 47.

Analyse : $C_9H_{18}O$, Calc. % : C 75,99 ; H 12,76
Tr. 75,31 12,57.

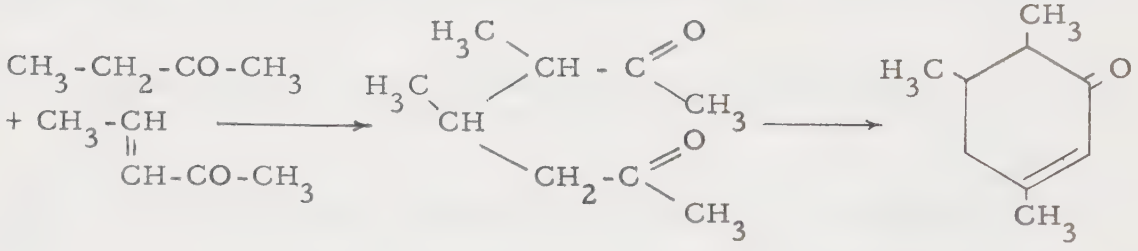
DREUX (13) indique :
Eb_{743} = 196-197° ; n_D^{19} = 1,465 ; d_4^{19} = 0,912.

3° - Condensation avec la pentène-3 one-2

La pentène-3 one-2 est obtenue selon la méthode décrite par GRIGNARD et FLUCHAIRE (55) en condensant l'éthanal sur l'acétone en présence de soude à froid et en déshydratant l'hydroxy-4 pentanone-2 obtenue.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CHO \longrightarrow CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$
$$\longrightarrow H_2O + CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Condensation méthyléthylcétone - pentène-3 one-2



Triméthyl-3,5,6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthyléthylcétone : 72 g (1 mole)
Pentène-3 one-2 : 21 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 7,5 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 41° et à 72°, lors du reflux.

Après traitement habituel, on sépare 9 g de triméthyl-3,5,6 cyclohexène-2 one-1 ce qui correspond à un rendement de 26 %.

Triméthyl-3,5,6 cyclohexène-2 one-1

Liquide, odeur de safran ; $Eb_{4,5}$ = 85-86° ; n_D^{25} = 1,4820 ; d_4^{25} = 0,934 ; R.M. Calc. 41,48 ; Tr. 42,18.

Analyse : $C_9H_{14}O$, Calc. % : C 78,21 H 10,21
Tr. 76,74 10,21.

Semicarbazone - F = 146° (méthanol + quelques gouttes d'eau)

Analyse : $C_{10}H_{17}ON_3$, Calc. % : N 21,52 ; Tr. 21,55.

Semihydrogénation de la triméthyl-3,5,6 cyclohexène-2 one-1

Triméthyl-2,3,5 cyclohexanone-1

Réactifs - Triméthyl-3,5,6 cyclohexène-2 one-1 : 7 g (0,05 mole)
Nickel Raney : 1 g
Alcool à 95° G.L. : 100 ml

On arrête l'hydrogénation sitôt que la quantité théorique (1,1 litres) d'hydrogène a été absorbée.

Après filtration du nickel et évaporation de l'alcool, on distille 3,5 g de triméthyl-2,3,5 cyclohexanone-1 soit 50 % de la théorie.

Triméthyl-2,3,5 cyclohexanone-1

Liquide, Eb_{17} = 83-85° ; n_D^{25} = 1,4458 ; d_4^{25} = 0,898.
R.M. Calc. 41,57 ; Tr. 41,62.

Analyse : $C_9H_{16}O$, Calc. % : C 77,09 H 11,50
Tr. 75,54 11,71

Oxime - F = 139 - 139,5° (méthanol)
Analyse : $C_9H_{17}NO$, Calc. % : N 9,02 ; Tr. 9,15.

Semicarbazone - F = 173° (éthanol).
Analyse : $C_{10}H_{19}ON_3$, Calc. % : N 21,30 ; Tr. 21,44.

UNGNADE et Mc LAREN (20) indiquent :

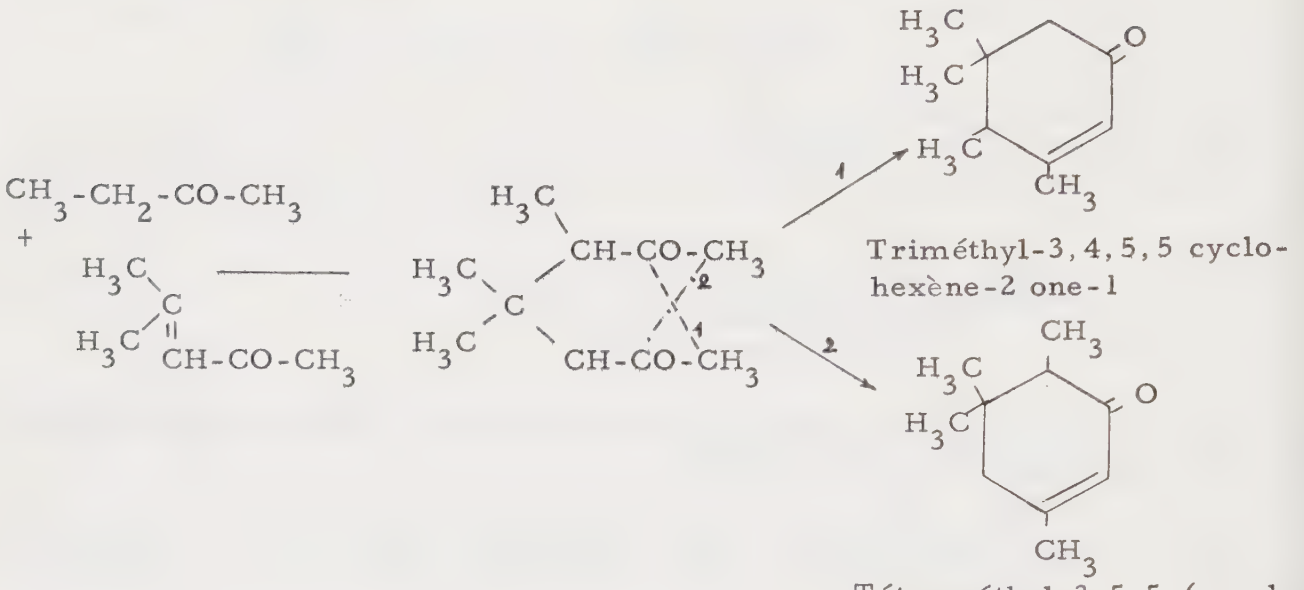
Eb = 193-194° ; n_D^{26} = 1,4472 ; d_4^{25} = 0,8906.

Semicarbazone - F = 173-174° ; oxime, F = 139°5-140°5.

ce qui confirme la structure que nous avons attribuée au produit de condensation méthyléthylcétone - pentène-3 one-2, soit la triméthyl-3,5,6 cyclohexène-2 one-1.

4° - Condensation avec l'oxyde de mésityle

Condensation méthyléthylcétone - oxyde de mésityle



En nous appuyant sur le fait que le cyclohexane que nous avons préparé semble différent du tétraméthyl-1, 1, 2, 3 cyclohexane, nous avons adopté la structure (II), où le groupement carbonyle restant est celui de la cétone saturée ce qui est le cas général avec la méthyléthylcétone.

Réactifs -			
	Méthyléthylcétone	: 72 g	(1 mole)
	Oxyde de mésityle	: 24,5 g	(0,25 mole)
	Potasse méthanolique 3 N	: 8 ml	

La température s'élève de 25° à 30° après addition du catalyseur et se stabilise à 76° lors du reflux.

Après le traitemen t habituel, on a beaucoup de difficultés à séparer 4 g de tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexane-2 one-1 soit 10 % seulement de la théorie.

Lors de la distillation, nous séparons une première fraction que nous n'avons pu identifier.

$Eb_{2,5} = 69°$; $Eb_{11} = 93\text{-}95°$; $n_D^{25} = 1,4781$; $d_4^{25} = 0,917$.

Semicarbazone - F : 162° (acétate d'éthyle)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 136° (méthanol - acétate d'éthyle).

Tétraméthyl-3,5,5,6 cyclohexène-2 one-1

Liquide, odeur de safran ; $Eb_3 = 92°$; $Eb_{13} = 118°$; $n_D^{25} = 1,5112$; $d_4^{25} = 0,922$; R. M. Calc. 46,19 ; Tr. 49,48.

Analyse ; $C_{10}H_{16}O$, Calc. % : C 78,89 H 10,59
Tr. 78,94 10,51.

Semicarbazone - F : 175-176° (acétate d'éthyle)

Analyse ; $C_{11}H_{19}ON_3$, Calc. % : N 20,08 ; Tr. 19,95.

Hydrogénation de la tétraméthyl-3,5,5,6 cyclohexène-2 one-1

Tétraméthyl-2,3,3,5 cyclohexanol-1

Réactifs - Tétraméthyl-3,5,5,6 cyclohexène-2 one-1 : 11 g (0,07 mole)
Nickel Raney : 3 g
Alcool à 95° G.L. : 100 ml

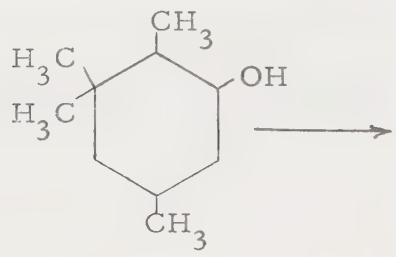
L'absorption s'arrête à 3 litres d'hydrogène alors que la théorie est 3,2 litres. Après filtration du nickel et élimination de l'alcool, on distille 9 g de tétraméthyl-2,3,3,5 cyclohexanol-1, ce qui correspond à un rendement de 79 %.

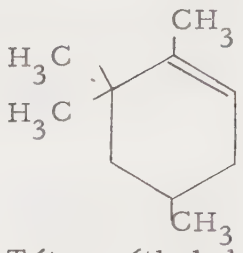
Tétraméthyl-2,3,3,5 cyclohexanol-1

Liquide, noircissant rapidement ; $Eb_{11} = 102\text{-}103°$; $n_D^{25} = 1,4575$; $d_4^{25} = 0,893$; R.M. Calc. 47,71 ; Tr. 47,70.

Analyse : $C_{10}H_{20}O$, Calc. % : C 76,86 H 12,90
Tr. 77,07 12,48.

Déshydratation du tétraméthyl-2, 3, 3, 5 cyclohexanol-1





Tétraméthyl-1, 4, 6, 6 cyclohexène-1

Réactifs - Tétraméthyl-2, 3, 3, 5 cyclohexanol-1 : 9 g (0, 058 mole)
Acide phosphorique (18 + 27 ml) : 45 ml
Anhydride phosphorique : 9 g

Après agitation avec l'acide phosphorique pendant 1 h, on traite par l'acide polyphosphorique au bain-marie bouillant pendant 2 h.

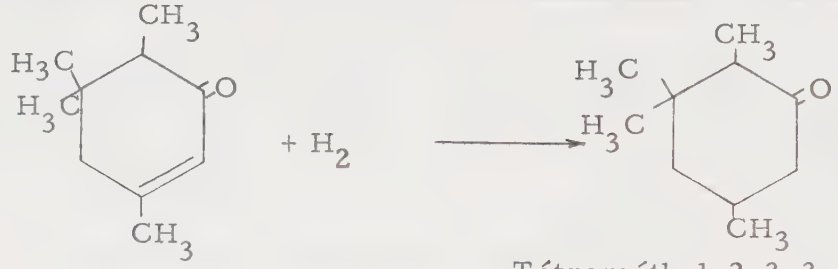
On peut ainsi distiller 4 g de tétraméthyl-1, 4, 6, 6 cyclohexène-1 soit 50 % de la théorie.

Tétraméthyl-1, 4, 6, 6 cyclohexène-1

Liquide, Eb_{11} = 66-67° ; n_D^{25} = 1, 4511 ; d_4^{25} = 0, 816.
R.M. Calc. 45, 71 ; Tr. 45, 63.

Analyse : $C_{10}H_{18}$, Calc. % : C 86, 88 H 13, 12
Tr. 85, 55 13, 21

Hydrogénation partielle de la tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1



Tétraméthyl-2, 3, 3, 5 cyclohexanone-1

Réactifs - Tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1 : 17, 5 g (0, 115 mole)
Nickel Raney : 2 g
Alcool à 95° G. L. : 100 ml

On arrête l'opération lorsque la quantité théorique d'hydrogène (2, 5 litres) est absorbée. Après filtration du nickel et évaporation de l'alcool, on sépare 12 g de tétraméthyl-2, 3, 3, 5 cyclohexanone-1 soit 69 % de la théorie.

Tétraméthyl-2,3,3,5 cyclohexanone-1

Liquide, Eb_{15} = 102-104° ; n_D^{25} = 1,4547 ; d_4^{25} = 0,890.

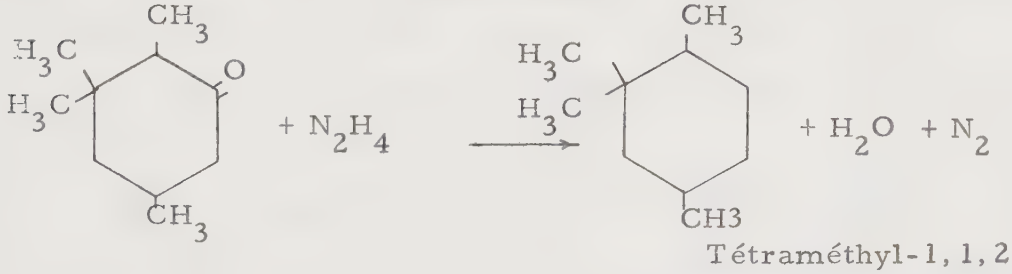
R.M. Calc. 46,75 ; Tr. 46,99.

Analyse : $C_{10}H_{18}O$, Calc. % : C 77,86 H 11,76
Tr. 77,86 11,87.

Semicarbazone - F = 202° (méthanol)

Analyse : $C_{11}H_{21}ON_3$, Calc. % : N 19,89 ; Tr. 20,00.

Réduction de la tétraméthyl-2,3,3,5 cyclohexanone-1 par la méthode de Wolf-Kishner



Tétraméthyl-1,1,2,5 cyclohexane

Réactifs -			
	Tétraméthyl-2,3,3,5 cyclohexanone-1	:	12 g (0,08 mole)
	Diéthylène-glycol	:	160 ml
	Solution à 90° d'hydrate d'hydrazine	:	16 ml
	Potasse en pastilles	:	21,6 g

Dans un ballon de 250 ml à fond rond, on introduit les réactifs et on chauffe une heure au bain-marie bouillant en agitant fréquemment pour dissoudre la potasse. Puis on chauffe une heure à reflux (température dans le ballon : 137°).

On renverse alors le réfrigérant et chasse l'eau formée et l'hydrazine en excès jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne 175°.

On continue alors le reflux pendant 5 h.

Après refroidissement, on reprend à l'éther, neutralise par l'acide chlorhydrique concentré. Les extraits éthérés sont abondamment lavés à l'eau pour éliminer toutes traces de diéthylène-glycol, puis séchés sur sulfate de sodium.

Après élimination de l'éther, on distille 5 g de tétraméthyl-1,1,2,5 cyclohexane, soit 45 % de la théorie.

Tétraméthyl-1,1,2,5 cyclohexane

Liquide, $Eb_{12,5}$ = 74-75° ; n_D^{25} = 1,4451 ; d_4^{25} = 0,803.

R.M. Calc. 46,83 ; Tr. 46,50.

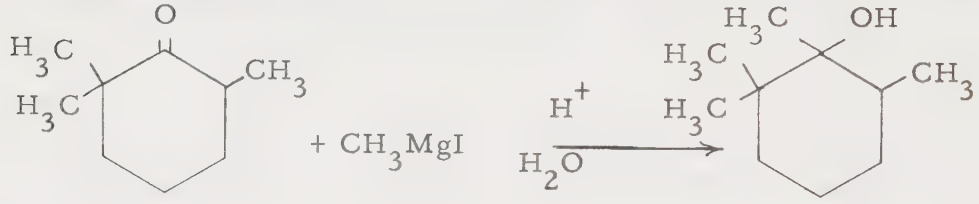
Analyse : $C_{10}H_{20}$; Calc. % : C 85,63 H 14,37
Tr. 85,69 14,26.

Spectre I.R. N° 1 page

Nous avons tenté la synthèse du tétraméthyl-1, 1, 2, 3 cyclohexane car nous pensions au début avoir cette structure en nous référant aux premiers résultats obtenus avec la méthylbenzylcétone.

Essai de synthèse du tétraméthyl-1, 1 2, 3 cyclohexane

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la tétraméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone-1.



Tétraméthyl-1, 2, 2, 6 cyclohexanol-1

Réactifs - Triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone-1 : 28 g (0, 2 mole)
Magnésium : 4, 8 g (0, 2 mole)
Iodure de méthyle : 28, 8 g (0, 2 mole)
Ether anhydre : 150 ml

Dans un tricol à fond rond de 250 ml (agitation, réfrigérant, boule à brome), on place le magnésium et un peu d'iodure de méthyle. Lorsque la réaction a démarré, on coule goutte à goutte le reste d'iodure de méthyle avec 80 ml d'éther de façon à avoir un reflux suffisant. Après addition de l'iodure de méthyle, on chauffe encore 1/2 heure à reflux.

Après refroidissement, on coule la cétone avec 70 ml d'éther en 50 mn, et on termine par un chauffage à reflux de 2 h.

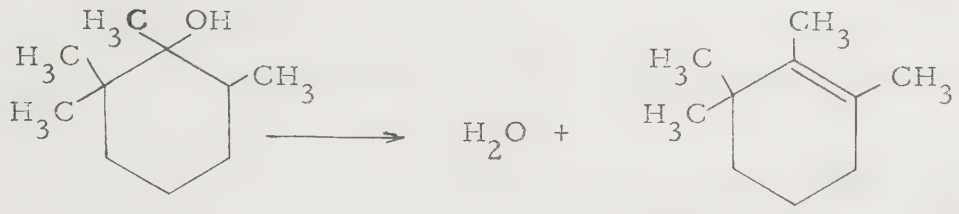
Après le traitement habituel, on sépare 19, 5 g de tétraméthyl-1, 2, 2, 6 cyclohexanol-1, soit 62 % de la théorie.

Tétraméthyl-1, 2, 2, 6 cyclohexanol-1

Liquide, odeur de moisi ; $Eb_{13} = 79°$; $n_D^{25} = 1,4612$; $d_4^{25} = 0,910$.
R.M. Calc. 47, 71 ; Tr. 47, 14.

Analyse : $C_{10}H_{20}O$, Calc. % : C 76,86 H 12,90
Tr. 76,74 12,68.

Déshydratation du tétraméthyl-1, 2, 2, 6 cyclohexanol-1



Tétraméthyl-1, 2, 3, 3 cyclohexène-1

Réactifs - Tétraméthyl-1, 2, 2, 6 cyclohexanol-1 : 17,5 g (0, 112 mole)
Acide oxalique : 9 g

On chauffe à reflux pendant 3 h. On reprend à l'eau, traite par le bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité après avoir extrait à l'éther. Les extraits éthérés sont séchés sur sulfate de sodium.

Après élimination de l'éther, on distille 9,5 g de tétraméthyl-1, 2, 3, 3 cyclohexène-1, soit 61 % de la théorie.

Tétraméthyl-1, 2, 3, 3 cyclohexène-1

Liquide, $Eb_{12} = 53°$; $n_D^{25} = 1,4585$; $d_4^{25} = 0,843$.

R. M. Calc. 45,71 ; Tr. 44,79.

OPPENLANDER et DAY (24) indiquent les constantes suivantes :

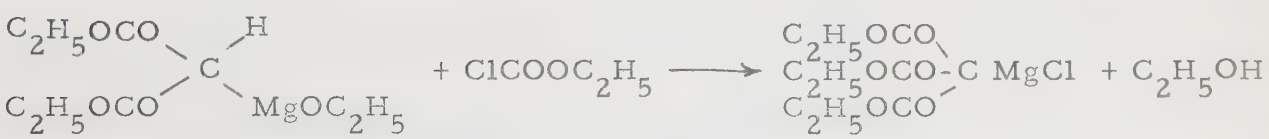
$Eb_{12} = 52\text{-}53°$; $n_D^{25} = 1,4600$; $d_4^{25} = 0,8420$.

Nous n'avons pu réussir à hydrogéner ce cyclohexène en cyclohexane, ni par le sodium et l'alcool, ni catalytiquement sur nickel Raney à 100° sous 50 atm. pendant 24 h.

Premier essai de synthèse de la tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1

Préparation du méthanetricarboxylate d'éthyle

Nous avons utilisé la méthode décrite dans "Organic Syntheses" (59)



Réactifs - I (Magnésium : 50 g (2,06 mole)
I) Alcool absolu : 50 ml

II (Malonate d'éthyle : 320 g 302 ml (2 moles)
II) Alcool absolu : 160 ml
(Ether anhydre : 600 ml

III (Chloroformiate : 200 ml (2,10 moles)
III) Ether anhydre : 200 ml

IV (Acide acétique : 150 ml
IV) Eau : 600 ml

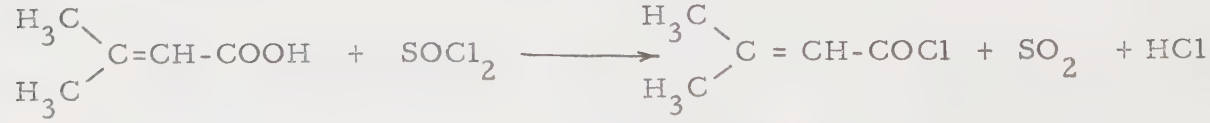
Dans un tétracol de 3 litres (agitation, boule à brome, réfrigérant droit et gaine thermométrique), on place (I) et 2 g de tétrachlorure de carbone et on coule 50 ml de mélange (II). Si l'alcool est vraiment à 100 %, la réaction démarre brutalement et il est nécessaire de refroidir extérieurement ; lorsque l'on a un reflux assez vif, on coule le mélange (II) de manière à le maintenir (durée de l'addition 30 mn).

Lorsque la réaction est calmée et que le milieu réactionnel est refroidi, on ajoute 600 ml d'éther anhydre et on chauffe légèrement pour dissoudre les cristaux et ensuite à reflux pendant une heure.

On ajoute alors le mélange (III) assez rapidement pour maintenir un fort reflux (durée 40 mn). On chauffe ensuite 1/2 heure à reflux et on laisse reposer 3 heures. On hydrolyse alors par (IV).

On obtient ainsi 420 g de méthanetricarboxylate d'éthyle (Eb_{15} = 137° soit 90 % de la théorie.

Préparation du chlorure de diméthyl-3, 3 acryle



On opère selon la méthode de DARZENS (60

Réactifs - Acide diméthyl 3, 3 acrylique : 200 g (2 moles)
Chlorure de thionyle : 200 ml (3 moles)

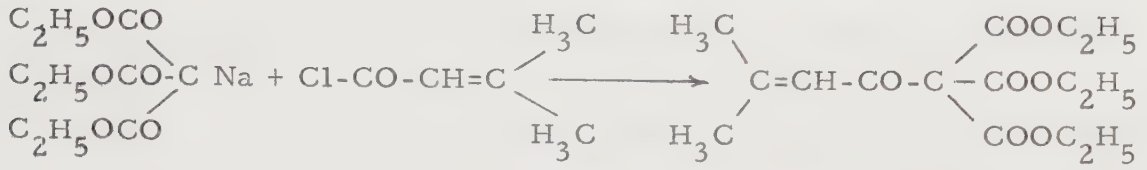
La réaction démarre très brutalement et il est nécessaire de maintenir le ballon dans le glace. On chauffe ensuite pendant 5 h jusqu'à cessation du dégagement.

On obtient ainsi 199 g de chlorure de diméthyl-3,3 acryle soit 84 % de la théorie.

Chlorure de diméthyl-3,3 acryle

$Eb_{16} = 46°$.

Condensation méthane tricarboxylate d'éthyle sodé - chlorure de diméthyl-3,3 acryle



Méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1,1,1 pentène-3 one-2

Réactifs - (Méthanecarboxylate d'éthyle : 116 g (0,5 mole)
) Amidure de sodium à 96 % : 20,3 g (0,5 mole)
(benzène sec : 250 ml

(Chlorure de diméthyl-3,3 acryle : 114 g (0,55 mole)
) Benzène : 200 ml

On place l'amidure avec 100 ml de benzène dans un tricol d'un litre (agitation, boule à brome, réfrigérant avec absorbeur), et on coule la solution de méthanetricarboxylate d'éthyle dans 150 ml de benzène.

On chauffe à reflux jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac (durée 3 h 30).

On coule ensuite le chlorure à froid. Le mélange devient bleu-vert. Après 1 h 1/2 de reflux, le mélange se décolore.

On hydrolyse sur 500 ml d'eau et ajoute 150 ml d'éther. On décante, lave au bicarbonate pour éliminer l'acide diméthyl-3,3 acrylique formé. Les extraits éthérés sont séchés sur sulfate de sodium.

Lors de la distillation, il passe en tête un peu d'acide acrylique puis du méthanetricarboxylate d'éthyle non transformé et enfin 35 g de méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1,1,1 pentène-3 one-2, soit 22 % de la théorie.

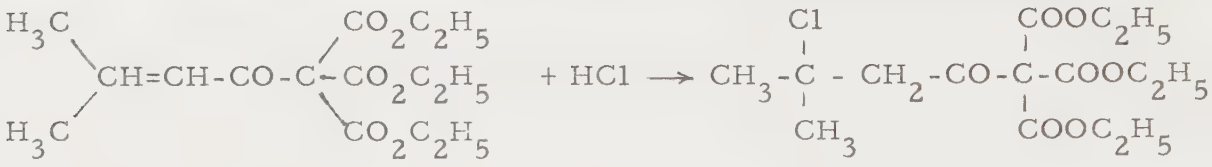
Méthyl-4 triéthoxycarbonyl -1,1,1 pentène-3 one-2

Liquide ; $Eb_{0,5} = 143\text{-}144°$; $n_D^{25} = 1,4612$; $d_4^{25} = 1,105$.

R.M. Calc. 76,82 ; Tr. 78,08.

Analyse : $C_{15}H_{22}O_7$, Calc. % : C 57,31 H 7,06
Tr. 57,28 7,04.

Chlorhydratation de la méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1, 1, 1 pentène-3 one-2



Chloro-4 méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1, 1, 1 pentanone-2

Réactifs - Méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1, 1, 1 pentène-3 one-2 : 45 g (0, 14 mole)
Alcool absolu : 200 ml
Acide chlorhydrique gazeux sec : saturation

On fait passer l'acide chlorhydrique gazeux séché sur acide sulfurique concentré jusqu'à saturation dans la solution alcoolique de cétone éthylénique.

On chasse ensuite l'acide chlorhydrique et l'alcool sous vide et on obtient ainsi 22 g de dérivé chloré soit 44 % de la théorie.

Chloro-4 méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1, 1, 1 pentanone-2

Liquide incolore, $Eb_{0,5} = 137\text{-}138°$; $n_D^{25} = 1,4547$; $d_4^{25} = 1,127$
R.M. Calc. 82, 15 ; Tr. 84,

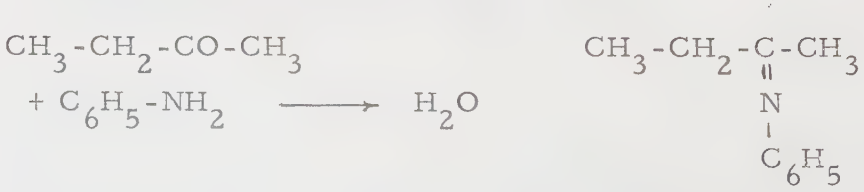
Analyse : $C_{15}H_{23}O_7Cl$, Calc. % : C 51, 36 H 6, 61
Tr. 53, 84 6, 72

Au cours du temps, le pourcentage de carbone donné par l'analyse ne cesse de monter pour atteindre le pourcentage contenu dans la méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1, 1, 1 pentène-3 one-2.

Nous n'avons pu condenser la chloro-4 méthyl-4 triéthoxycarbonyl 1, 1, 1 pentanone-2 sur la méthyléthylcétone sodée, ni la méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1, 1, 1 pentène-3 one-2 sur la méthyléthylcétone en présence d'un catalyseur alcalin.

Second essai de synthèse de la tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1

Préparation du N-phénylimino-2 butane



N-phénylimino-2 butane

On opère selon le procédé décrit par KNOEVENAGEL et JAGER (61)

Réactifs - Méthyléthylcétone : 180 g (2,5 moles)
Aniline : 460 g (5 moles)
Iode : 7,5 g

On chauffe à reflux pendant 40 h, puis on distille. On obtient ainsi 58,5 g de N-phénylimino-2 butane, soit 16 % de la théorie.

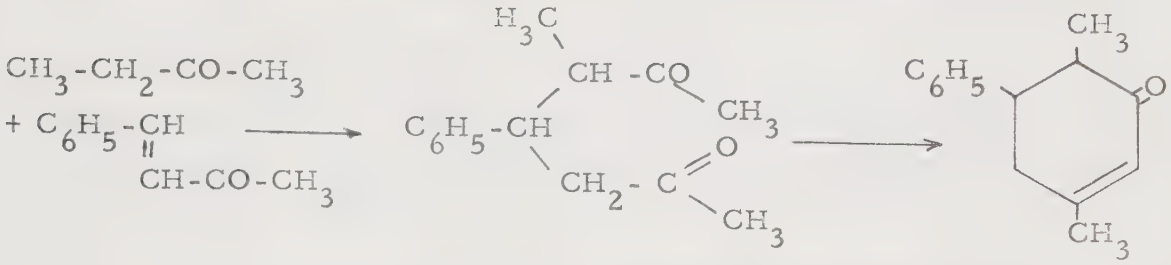
N-phénylimino-2 butane

Liquide, noircissant au cours du temps ; $Eb_{17} = 158°$; $n_D^{25} = 1,5711$; $d_4^{25} = 0,987$.

Nous n'avons pu condenser l'oxyde de mésityle et le N-phénylimino-2 butane que ce soit en présence de potasse méthanolique ou en présence d'éthylate de sodium.

5° - Condensation avec la phényl-4 butène-3 one-2

Condensation méthyléthylcétone - phényl-4 butène-3 one-2



Diméthyl-3, 6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthyléthylcétone : 72 g (1 mole)
Phényl-4 butène-3 one-2 : 36,5 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique : 5 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 57°, puis à 76° lors du reflux.

Après le traitement habituel, on distille 12 g de diméthyl-3, 6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1 , soit 24 % de la théorie.

Diméthyl-3, 6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1

Liquide, $Eb_1 = 142°$; $n_D^{25} = 1,5556$; $d_4^{25} = 1,042$.

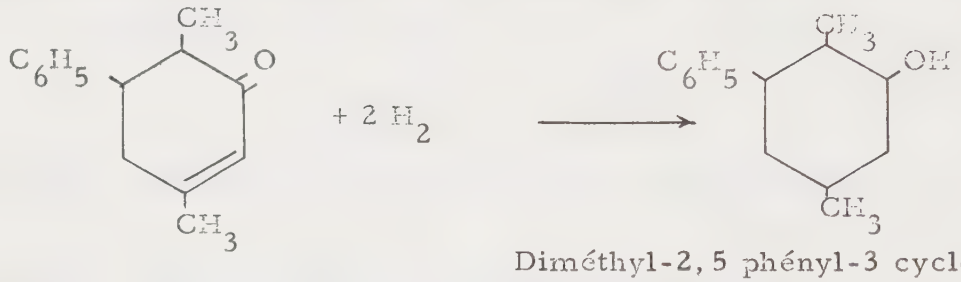
R.M. Calc. 60,87 ; Tr. 61,77.

Analyse : $C_{14}H_{16}O$, Calc. % : C 83,96 H 8,05
Tr. 83,32 7,91.

Semicarbazone - F = 210° (méthanol)

Analyse : $C_{15}H_{19}ON_3$, Calc. % : N 16,33 ; Tr. 16,29.

Hydrogénation de la diméthyl-3, 6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1



Diméthyl-2, 5 phényl-3 cyclohexanol-1.

Réactifs - Diméthyl-3, 6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1 : 56,5 g (0,28 mol
Nickel Raney : 22 g
Alcool à 95° G. L. : 300 ml

On absorbe 11 litres d'hydrogène au lieu de 12,7 litres correspondant à la théorie.

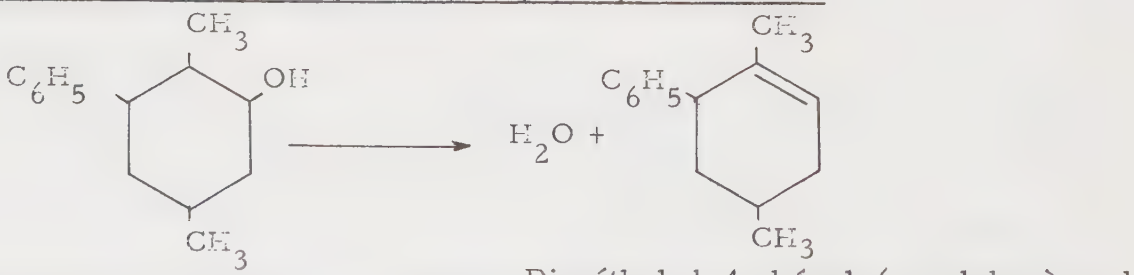
Après filtration du nickel Raney et évaporation de l'alcool, on distille 50,5 g de diméthyl-2, 5 phényl-3 cyclohexanol-1 soit 87 % de la théorie.

Diméthyl-2, 5 phényl-3 cyclohexanol-1

Liquide très visqueux, $Eb_{0,8}$=118-119° ; Eb_{13} = 159°

Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. 81,79 9,85

Déshydratation du diméthyl-2, 5 phényl-3 cyclohexanol-1



Diméthyl-1, 4 phényl-6 cyclohexène-1

Réactifs - Diméthyl-2, 5 phényl-3 cyclohexanol-1 : 49 g (0,24 mole)
Acide phosphorique concentré : 245 ml
Anhydride phosphorique : 49 g

Après une heure d'agitation à température ambiante du cyclohexanol avec 98 ml d'acide phosphorique, on chauffe au bain-marie bouillant après addition de l'acide polyphosphorique (49 g de P_2O_5 et 147 ml d'H_3PO_4).

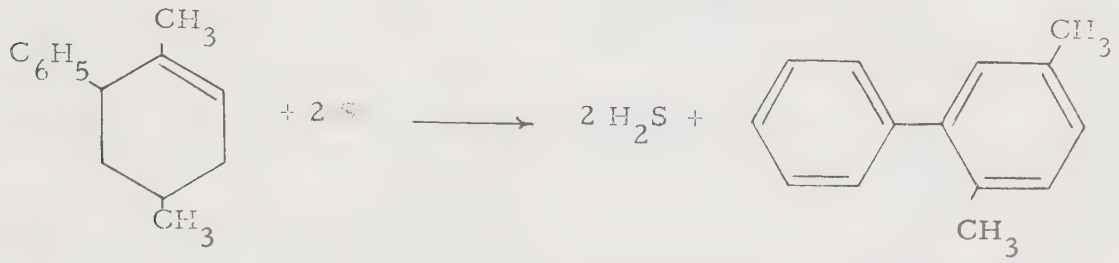
Le traitement habituel nous conduit à 32,5 g de diméthyl-1,4 phényl-6 cyclohexène-1, soit un rendement de 72 %.

Diméthyl-1,4 phényl-6 cyclohexène-1

Liquide, $Eb_{17} = 131°5$; $n_D^{25} = 1,5340$; $d_4^{25} = 0,942$.
R.M. Calc. 60,58 ; Tr. 61,47.

Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90,26 H 9,74
Tr. 88,47 9,47.

Déshydrogénation du diméthyl-1,4 phényl-6 cyclohexène-1.



Diméthyl-2,5 biphényle

Réactifs - Diméthyl-1,4 phényl-6 cyclohexène-1 : 29,5 g (0,16 mole)
Soufre : 10 g (0,32 mole)

On chauffe le mélange 2 h 30 au bain d'huile à 220-230°. Après distillation et purification du produit brut par la potasse méthanolique et le nickel Raney, on obtient 20 g de diméthyl-2,5 biphényle ce qui représente un rendement de 69 %.

Diméthyl-2,5 biphényle

Liquide, $Eb_2 = 103°$; $Eb_{21} = 146°$; $n_D^{25} = 1,5782$; $d_4^{25} = 0,987$
R.M. Calc. 59,65 ; Tr. 61,30.

Analyse : $C_{14}H_{14}$, Calc. % : C 92,26 H 7,74
Tr. 92,18 7,79

Spectre I.R. N° 5 page 136.

Les constantes physiques publiées par JOHNSON (29) sont les suivantes: $Eb_{14,5} = 140°$; $n_D^{20} = 1,5819$; $d_4^{20} = 0,9931$. ; alors que WEISBURGER (56) indique : $Eb_2 = 107\text{-}109°$; $n_D^{22} = 1,5800$; $d_4^{27} = 0,9814$.

Oxydation du diméthyl-2,5 biphényle

Acide biphényle dicarboxylique-2,5

Réactifs - Diméthyl-2,5 biphényle : 10 g (0,05 mole)
Permanganate de potassium : 18,2 g (0,115 mole)
Soude concentrée : 11 ml (0,110 mole)
Eau 150 + 1000 : 1150 ml

On ajoute la solution de permanganate en 8 heures puis on chauffe 8 h à reflux. Après évaporation d'une partie de l'eau et acidification, on obtient 16 g de précipité sec.

Après extraction du précipité à l'éther et évaporation, on obtient 4 g d'acide biphényle dicarboxylique-2,5, soit 30 % de la théorie.

Acide biphényle dicarboxylique-2,5

F = 274° (eau - méthanol)

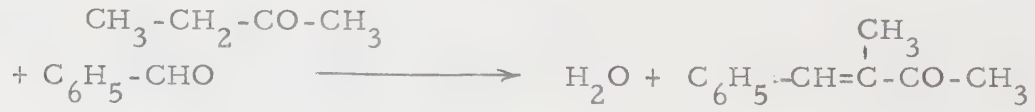
Analyse : $C_{14}H_{10}O_4$, Calc. % : C 69,42 H 4,16
Tr. 69,29 4,31.

ADLER (31) indique pour le même acide un point de fusion de 277-278°. Ce résultat nous permet d'affirmer que le produit de condensation de la méthyléthylcétone sur la phényl-4 butène-3 one-2 est bien la diméthyl-3,6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1.

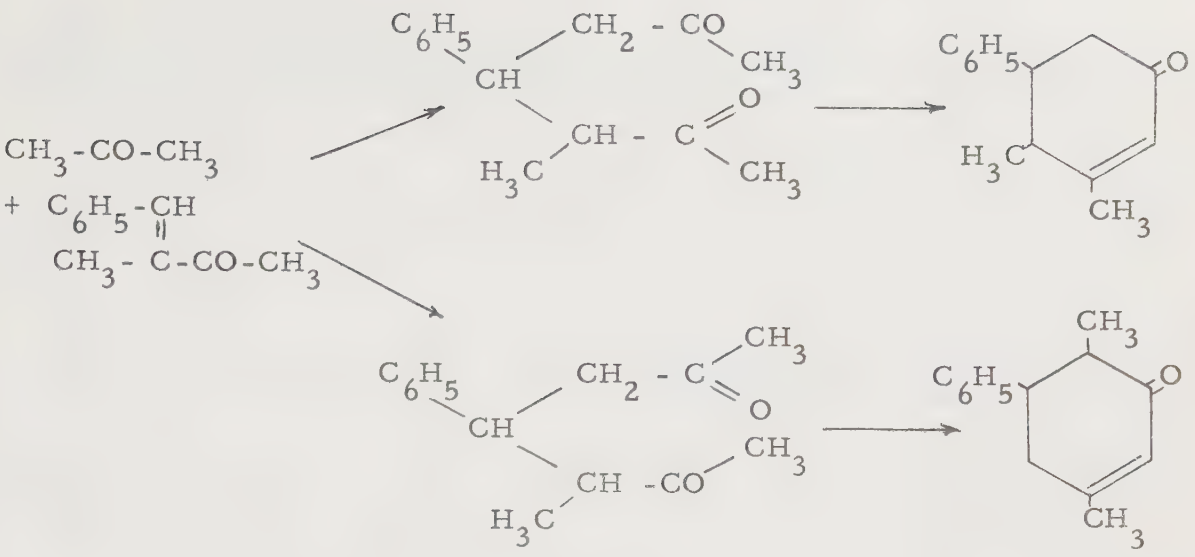
Condensation acétone - méthyl-3 phényl-4 butène-3 one-2

Cet essai avait pour but de savoir si, bien que partant de réactifs différents, et passant par la même δ -dicétone, on obtient des produits identiques ou non.

La méthyl-3 phényl-4 butène-3 one-2 est préparée par condensation du benzaldéhyde sur la méthyléthylcétone en présence d'acide chlorhydrique concentré selon METAYER et EPINAY (57).



La condensation de l'acétone sur la méthyl-3 phényl-4 butène-3 one-2 aurait dû conduire à la même dicétone que lorsqu'on condense la méthyléthylcétone sur la phényl-4 butène-3 one-2.



Réactifs - Acétone : 58 g (1 mole)
Méthyl-3 phényl-4 butène-3 one-2 : 40 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 7 ml

On ne constate aucune exothermicité. On chauffe 30 mn à reflux. Après traitement habituel, on distille 2 g d'un produit dont le point d'ébullition ($Eb_{0,4}$ = 125-135°) est nettement différent de celui de la méthyl-3 phényl-4 butène-3 one-2 (Eb_{17} = 135°).

Nous avons préparé la semicarbazone sur le produit brut :

Semicarbazone - F = 218° (méthanol).

Analyse : % : N Tr. 19,34 ce qui correspond exactement à la semicarbazone telle que l'a décrite MIDORIKAWA (58) ; F = 218-219°.

Semicarbazone de la méthyl-3 phényl-4 butène-3 one-2

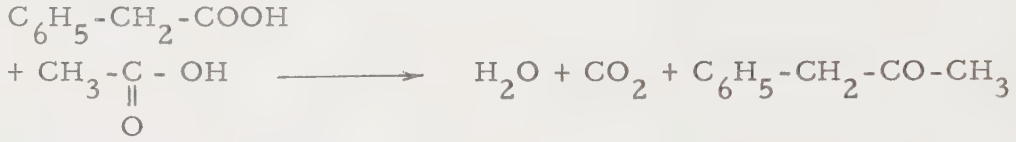
F = 218° (méthanol).

Analyse : $C_{12}H_{15}ON_3$, Calc. % : N 19,34 ; Tr. 19,34.

Spectre I.R. N° 10 page 138

III - METHYLBENZYLCETONE

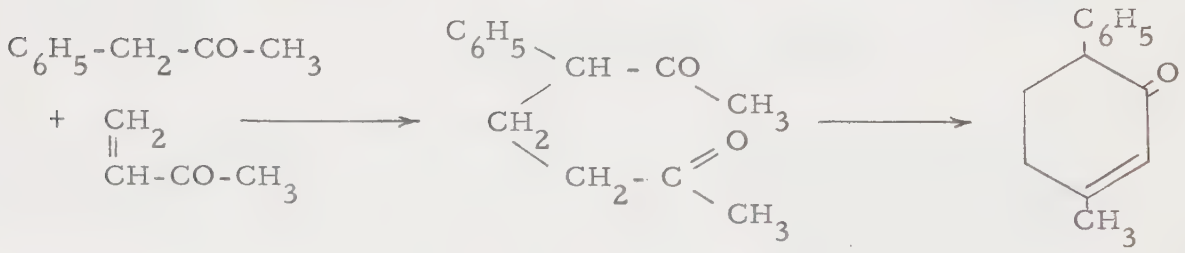
La méthylbenzylcétone a été préparée selon la méthode de SANDERENS (62), par passage d'un mélange de trois moles d'acide acétique et d'une mole d'acide phénylacétique sur du bioxyde de manganèse à 400°.



Le rendement en méthylbenzylcétone calculé à partir de l'acide phénylacétique est de 60 %.

1° - Condensation avec la butène-3 one-2

Condensation méthylbenzylcétone - butène-3 one-2



Méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs -		
	Méthylbenzylcétone	: 134 g (1 mole)
	Butène-3 one-2	: 17,5 g (0,25 mole)
	Potasse méthanolique 3 N	: 10 ml

Après l'addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 77° puis se stabilise à 92° lors du reflux.

Le traitement habituel nous permet de récupérer 90 g de méthylbenzylcétone et d'obtenir 29 g de méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1, soit un rendement de 63 % calculé à partir de la cétone éthylénique.

Méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

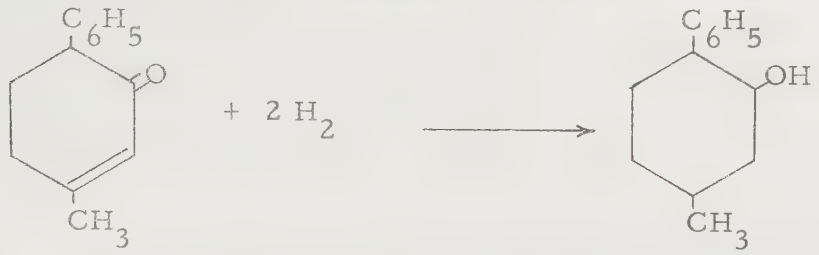
Cristaux blancs ; Eb_1 = 130° ; Eb_{12} = 174° ; F = 59° (méthano

Analyse : $C_{13}H_{14}O$,			
Calc. % :	C	83,83	H 7,58
Tr.		83,81	7,38

Oxime - F = 129° (eau - méthanol)

Analyse : $C_{13}H_{15}ON$, Calc. % : N 6,96 ; Tr. 6,88

Hydrogénation de la méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1



Méthyl-5 phényl-2 cyclohexanol-1

Réactifs - Méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 : 51 g (0,27 mole)
Nickel Raney : 15 g
Alcool à 95° G.L. : 250 ml

L'absorption s'arrête après que 10,5 litres d'hydrogène ont été absorbés au lieu de 12,3 litres théoriques.

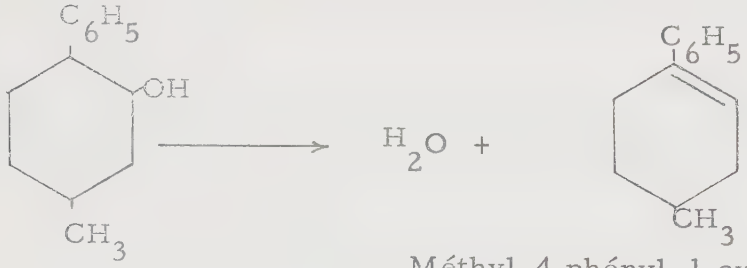
Après filtration du nickel et élimination de l'alcool, on distille 46 g de méthyl-5 phényl-2 cyclohexanol-1, soit 88 % de la théorie.

Méthyl-5 phényl-2 cyclohexanol-1

Cristaux blancs, Eb_{10} = 149° , F = 56° (méthanol).

Analyse : $C_{13}H_{18}O$, Calc. % : C 82,06 H 9,54
Tr. 81,53 9,52.

Déshydratation du méthyl-5 phényl-2 cyclohexanol-1



Méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1

Réactifs - Méthyl-5 phényl-2 cyclohexanol-1 : 15 g (0,08 mole)
Acide phosphorique concentré : 75 ml
Anhydride phosphorique : 15 g

Après 1 heure d'agitation de l'alcool avec 30 ml d'acide phosphorique à température ambiante, on ajoute l'acide polyphosphorique préparé à partir de 15 g d'anhydride phosphorique et de 45 ml d'acide phosphorique et on

chauffe 2 h au bain-marie bouillant.

Le traitement habituel conduit à 11 g de méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1, soit 81 % de la théorie.

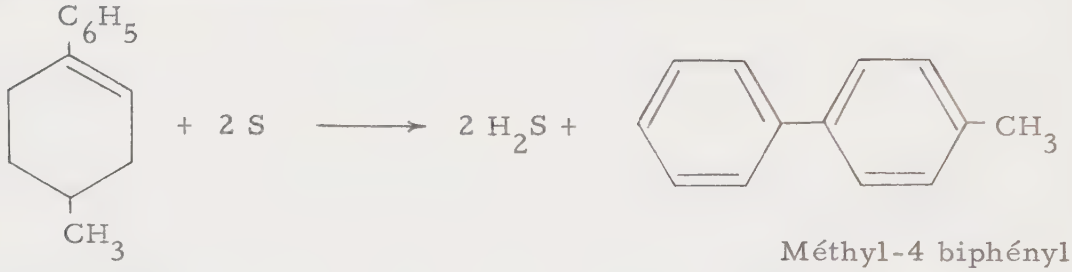
Méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1

Liquide, $Eb_7 = 104°$; $Eb_{13} = 128°$; $n_D^{25} = 1,5430$; $d_4^{25} = 0,961$.

R. M. Calc. 56,34 ; Tr. 56,51.

Analyse : $C_{13}H_{16}$, Calc. % : C 90,64 H 9,36
Tr. 89,70 9,42.

Déshydrogénation du méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1



Méthyl-4 biphényle

Réactifs - Méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1 : 21 g (0,12 mole)
Soufre : 7,8 g

Après chauffage de 2 h 30 à 220°, on distille 5 g de méthyl-4 biphényle soit 24 % de la théorie ; le méthyl-4 biphényle est purifié par recristallisation dans le méthanol en faisant bouillir avec 2 g de charbon activé pulvérulent.

Méthyl-4 biphényle

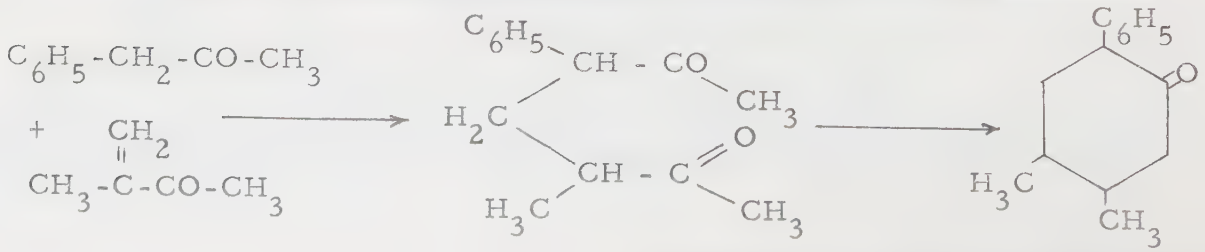
Cristaux blancs ; $Eb_{13} = 135-140°$; F = 46°5 (méthanol)

Analyse : $C_{13}H_{12}$, Calc. % : C 92,81 H 7,19
Tr. 92,68 7,24.

Le point de fusion est en accord avec celui donné par SHERWOOD (33) et par GOMBERG et PERNERT (34), ce qui confirme la structure attribuée au produit de condensation de la méthylbenzylcétone et de la butène-3 one-2

2° - Condensation avec la méthyl-3 butène-3 one-2

Condensation méthylbenzylcétone - méthyl-3 butène-3 one-2



Diméthyl-3, 4 phényl-6 cyclohexène-2 one

Réactifs - Méthylbenzylcétone : 67 g (0,5 mole)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 10,5 g (0,125 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 3 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 76° et se stabilise à 94° lors du reflux.

Le traitement habituel nous permet de récupérer 46 g de méthylbenzylcétone et d'isoler 18 g de diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 ce qui représente un rendement de 72 %.

Diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

Liquide, Eb_1 = 130-132° ; n_D^{25} = 1,5546 ; d_4^{25} = 1,043.
R.M. Calc. 60,87 ; Tr. 61,56.

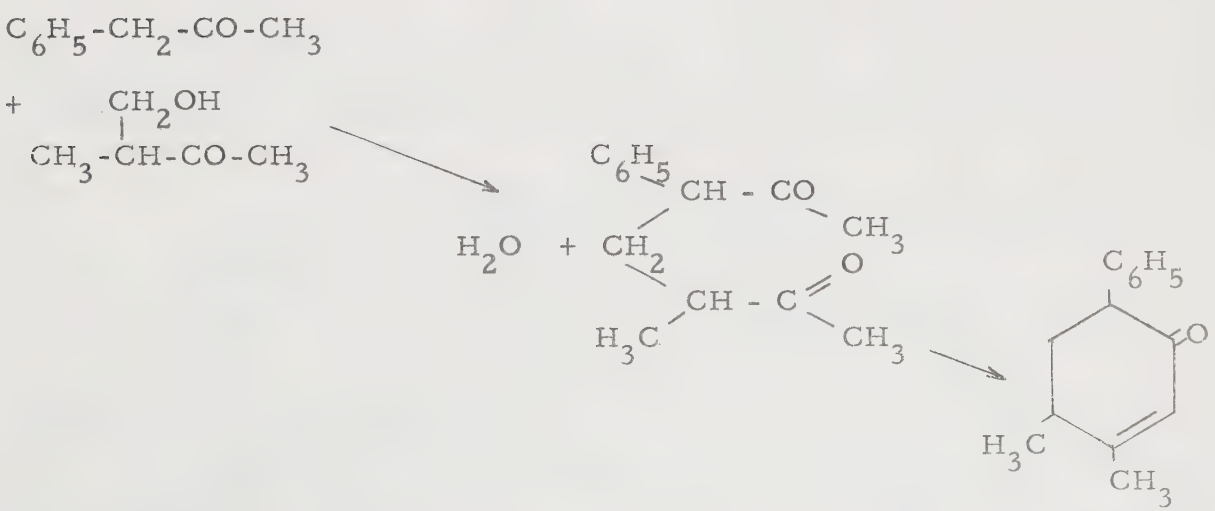
Analyse : $C_{14}H_{16}O$, Calc. % : C 83,96 H 8,05
Tr. 83,79 8,03.

Oxime - F = 119° (éthanol + quelques gouttes d'eau).

Analyse : $C_{14}H_{17}ON$, Calc. % : N 6,51 ; Tr. 6,75.

Spectre I.R. N° 11 page 139

Condensation méthylbenzylcétone - hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2



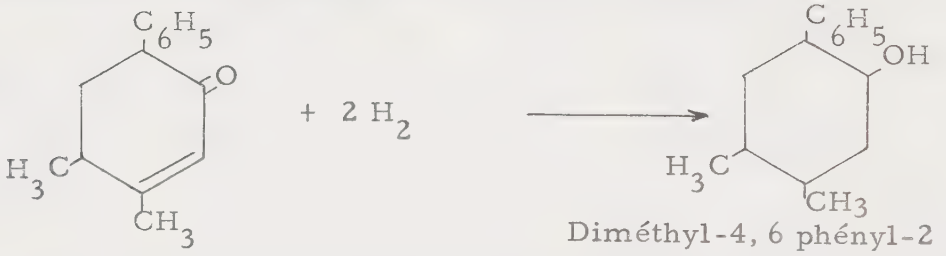
Diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs -			
	Méthylbenzylcétone	: 134 g	(1 mole)
	Hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2	: 25,5 g	(0,25 mole)
	Potasse méthanolique 3 N	: 5 ml	

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 33° ; puis, après un chauffage lent jusqu'à 55°, le liquide se trouble brusquement avec apparition d'eau, tandis que la température monte jusqu'à 75°. On chauffe encore jusqu'à reflux et on le maintient 30 mn.

Ensuite le traitement habituel permet d'isoler 18 g de diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1, soit 36 % de la théorie à partir du cétol.

Hydrogénation de la diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1



Diméthyl-4, 6 phényl-2 cyclohexanol-1

Réactifs -			
	Diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1	:	84,5 g (0,42 mole
	Nickel Raney	:	25 g
	Alcool à 95° G.L.	:	300 ml

On absorbe 18 litres d'hydrogène, la quantité théorique étant de 18,9 l. On filtre le nickel, élimine l'alcool puis distille 75 g de diméthyl-4,5 phényl-2 cyclohexanol-1, soit 86 % de la théorie.

Diméthyl-4,5 phényl-2 cyclohexanol-1

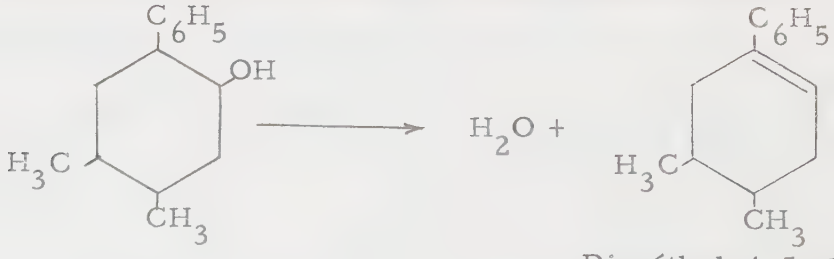
Liquide, $Eb_{15} = 165°$; $n_D^{25} = 1,5340$; $d_4^{25} = 1,026$.

R.M. Calc 62,58 : Tr. 61,89.

Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82,30 H 9,88

Tr. 82,14 9,74

Déshydratation du diméthyl-4,5 phényl-2 cyclohexanol-1



Diméthyl-4,5 phényl-1 cyclohexène-1

Réactifs - Diméthyl-4,5 phényl-2 cyclohexanol-1 : 75 g (0,36 mole)
Acide phosphorique : 375 ml
Anhydride phosphorique : 75 g

On laisse en contact pendant 1 heure le cyclohexanol avec 150 ml d'acide phosphorique puis on ajoute l'acide polyphosphorique (75 g d'anhydride phosphorique avec 225 ml d'acide phosphorique) et on chauffe au bain-marie bouillant pendant 2 h.

Par le traitement habituel, on sépare 51 g de diméthyl-4,5 phényl-1 cyclohexène-1 , soit 74 % de la théorie.

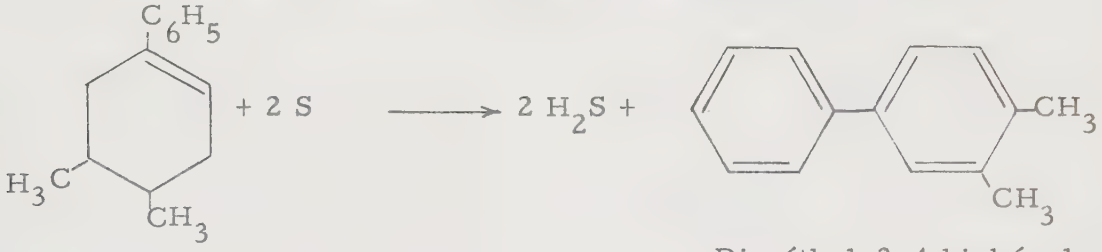
Diméthyl-4,5 phényl-1 cyclohexène-1

Liquide, $Eb_{15} = 138°$; $n_D^{25} = 1,5379$; $d_4^{25} = 0,954$.

R.M. Calc. 60,58 ; Tr. 61,08.

Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90,26 H 9,74
Tr. 89,26 9,55

Déshydrogénation du diméthyl-4,5 phényl-1 cyclohexène-1



Diméthyl-3,4 biphényle

Réactifs - Diméthyl-4,5 phényl-1 cyclohexène-1 : 51 g (0,27 mole)
Soufre : 19 g (0,54 mole)

On laisse en contact 2 h 30 à 230° au bain d'huile. La distillation suivie de la purification par la potasse méthanolique et le nickel Raney, nous permet d'obtenir 28,5 g de diméthyl-3,4 biphényle, soit 57 % de la théorie.

Diméthyl-3,4 biphényle

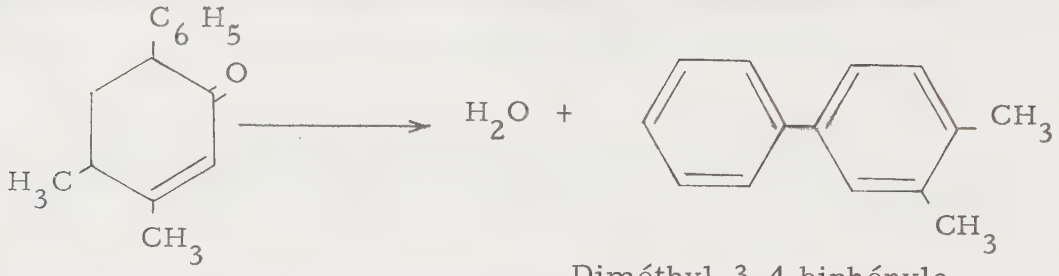
Cristaux blancs, $Eb_{18} = 161°$; F = 31°.

Analyse : $C_{14}H_{14}$, Calc. % : C 92,26 H 7,74
Tr. 92,08 8,03.

Spectre I.R. N° 6 page 136

Constantes en accord avec celles données par ZERWECK et SCHUTZ (37) et JOHNSON (29).

Déshydratation de la diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1



Diméthyl-3,4 biphényle

On procède selon KNOEVENAGEL et VIETH (41) en distillant la cétone sur du chlorure de zinc fondu et pulvérisé.

Réactifs - Diméthyl-3,4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 : 10 g (0,05 mole)
Chlorure de zinc fondu, pulvérisé : 5 g

Le rendement, quoique très faible, permet d'obtenir quelques cristaux de diméthyl-3,4 biphényle.

Analyse : $C_{14}H_{14}$, Calc. % : C 92,26 H 7,74
Tr. 91,89 7,99.

Oxydation du diméthyl-3,4 biphényle

Acide biphényle dicarboxylique-3,4

Réactifs - Diméthyl-3,4 biphényle : 10 g (0,05 mole)
Permanganate de potassium : 18,2 g (0,115 mole)
Soude concentrée : 11 ml (0,110 mole)
Eau 150 + 1000 : 1150 ml

On ajoute la solution de permangante de potassium en 8 h, puis on chauffe 8 h à reflux.

Après avoir ramené la solution à 250 ml environ par évaporation d'une partie de l'eau sous vide, on acidifie.

Le précipité obtenu, filtré et séché, est extrait par 200 ml d'acétone bouillant, ce qui permet d'isoler 0,5 g d'acide biphényle dicarboxylique-3,4 soit un rendement très faible d'environ 3 %.

Acide biphényle dicarboxylique-3,4

Cristaux blancs, F = 204° (eau);
Poids moléculaire par acidimétrie ; Calc. : 242 ; Tr. 239,5.

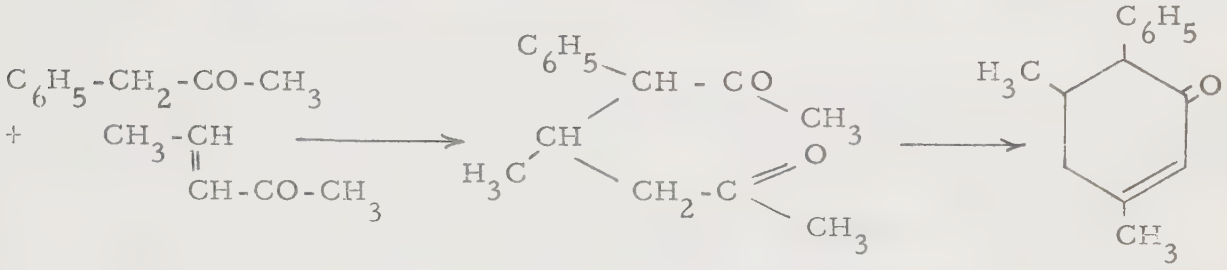
Analyse : $C_{14}H_{10}O_4$, Calc. % : C 69,42 H 4,16
Tr. 69,50 4,33.

en accord avec GHIGI (36).

Ceci permet de prouver que ce produit de condensation de la méthylbenzylcétone sur la méthyl-3 butène-3 one-2 est bien la diméthyl-3,4 cyclohexène-2 one-1.

3° - Condensation avec la pentène-3 one-2

Condensation méthylbenzylcétone - pentène-3 one-2



Diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthylbenzylcétone : 118 g (0,88 mole)
Pentène-3 one-2 : 18,5 g (0,22 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 10 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 69° puis se stabilise à 91° lors du reflux.

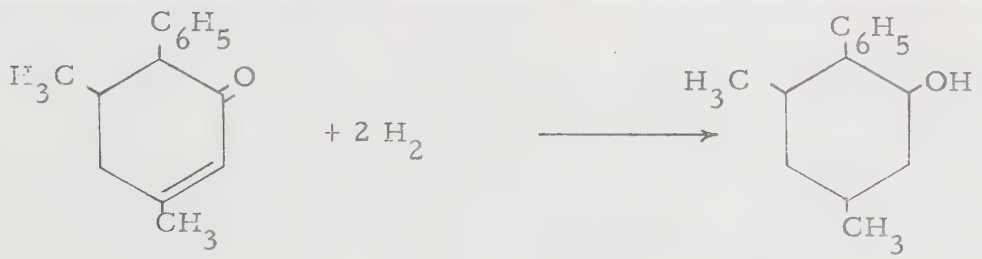
Par le traitement habituel, on récupère 76 g de méthylbenzylcétone et on obtient 35 g de diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1, soit 80 % de la théorie.

Diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs ; $Eb_{14,5}$ = 178° ; F = 81° (méthanol).

Analyse : $C_{14}H_{16}O$, Calc. % : C 83,96 H 8,05
Tr. 83,57 7,86.

Hydrogénation de la diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1



Diméthyl-3,5 phényl-2 cyclohexanol-1

Réactifs - Diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 : 44,5 g (0,22 mole)
Nickel Raney : 15 g
Alcool à 95° G.L. : 150 ml

L'hydrogénation s'arrête après une absorption de 8 litres au lieu de 9,8 litres théoriques.

Après filtration du nickel et élimination de l'alcool, on distille 34 g de diméthyl-3,5 phényl-2 cyclohexanol-1, soit 75 % de la théorie.

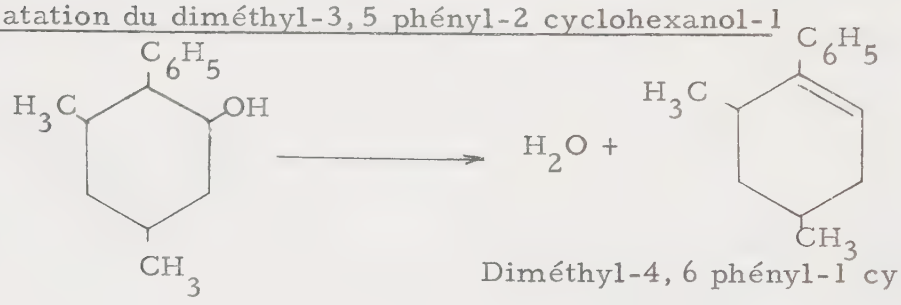
Diméthyl-3,5 phényl-2 cyclohexanol-1

Liquide ; Eb_{13} = 157° ; n_D^{25} = 1,5275 ; d_4^{25} = 1,002.

R.M. Calc. 62,58 ; Tr. 62,73.

Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. 82,39 9,72.

Déshydratation du diméthyl-3,5 phényl-2 cyclohexanol-1



Diméthyl-4,6 phényl-1 cyclohexène-1

Réactifs - Diméthyl-3,5 phényl-2 cyclohexanol-1 : 34 g (0,165 mole)
Acide phosphorique : 170 ml
Anhydride phosphorique : 34 g

Après avoir laissé en contact pendant 1 heure, le cyclohexanol avec 68 ml d'acide phosphorique, on ajoute l'acide polyphosphorique (34 g d'anhydride phosphorique et 102 ml d'acide phosphorique) et on chauffe au bain-marie bouillant pendant 2 h.

Le traitement habituel fournit 20,5 g de diméthyl-4,6 phényl-1 cyclohexène-1, soit 66 % de la théorie.

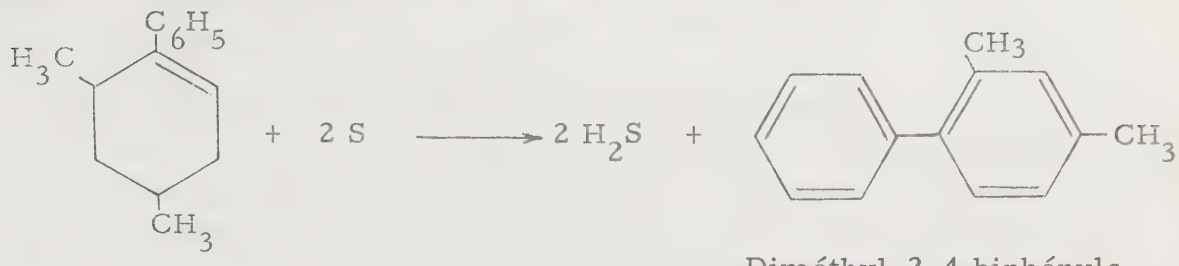
Diméthyl-4,6 phényl-1 cyclohexène-1

Liquide, Eb_{14} = 127° ; n_D^{25} = 1,5312 ; d_4^{25} = 0,950.

R.M. Calc. 60,59 ; Tr. 60,69.

Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90,26 H 9,73
Tr. 89,95 9,58

Déshydrogénation du diméthyl-4, 6 phényl-1 cyclohexène-1



Diméthyl-2, 4 biphényle

Réactifs - Diméthyl-4, 6 phényl-1 cyclohexène-1 : 20,5 g (0,11 mole)
Soufre : 7,5 g (0,22 mole)

Après un chauffage de 2 h 30 à 220°, on distille 11 g de diméthyl-2, 4 biphényle, soit 54 % de la théorie. Le produit brut est purifié par chauffage à reflux avec de la potasse méthanolique, puis par agitation avec du nickel Raney.

Diméthyl-2, 4 biphényle

Liquide, $Eb_{17} = 141°$; $Eb = 262°$; $n_D^{25} = 1,5767$; $d_4^{25} = 0,985$.
R.M. Calc. 59,65 ; Tr. 61,29.

Analyse : $C_{14}H_{14}$, Calc. % : C 92,26 H 7,74
Tr. 92,31 7,76.

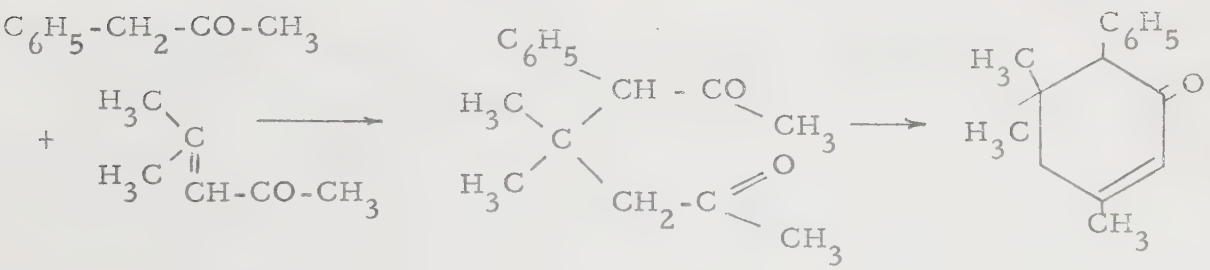
Spectre I.R. n° 7 page 137

Nous avons également essayé de préparer le même hydrocarbure par déshydratation en distillant la diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 sur du chlorure de zinc fondu et pulvérisé, mais nous n'avons pu obtenir un produit propre.

Le spectre de l'hydrocarbure obtenu étant identique à celui du diméthyl-2, 4 biphényle obtenu à partir du produit de condensation de la propiophénone sur la méthyl-3 butène-3 one-2, on peut affirmer que le produit de condensation est la diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1.

4° - Condensation avec l'oxyde de mésityle

Condensation méthylbenzylcétone - oxyde de mésityle



Phényl-6 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthylbenzylcétone : 268 g (2 moles)
Oxyde de mésityle : 49 g (0,5 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 20 ml

La température s'élève de 25 à 28°, lors de l'addition du catalyseur puis se stabilise à 94° lors du reflux.

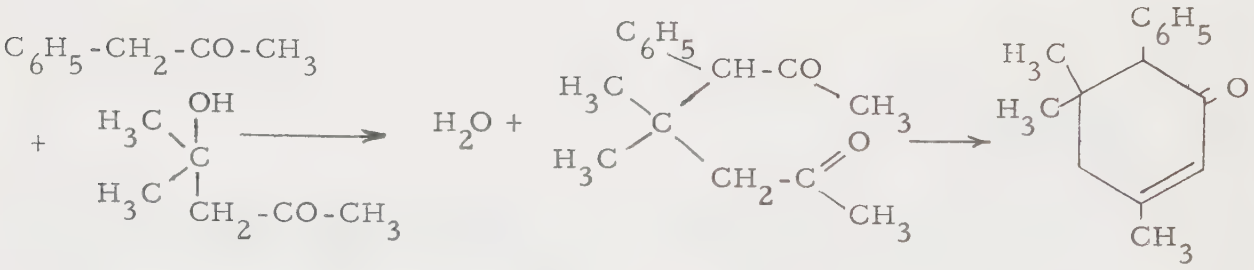
Le traitement habituel permet de récupérer 185 g de méthylbenzylcétone et d'isoler 79 g de phényl-6 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1, ce qui représente 73 % de la théorie.

Phényl-6 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs, Eb_1 = 127-130° ; F = 56-57° (méthanol).

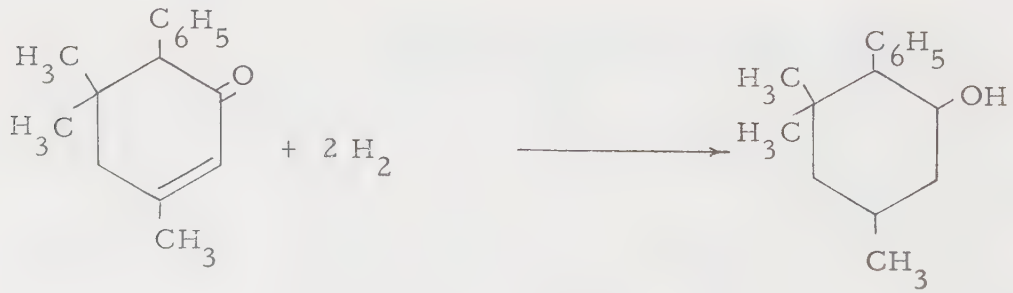
Analyse : $C_{15}H_{18}O$, Calc. % : C 84,07 H 8,47
Tr. 83,96 8,42.

Nous avons également tenté de condenser la diacétone alcool sur la méthylbenzylcétone sans jamais rien obtenir de défini, au lieu d'avoir la réaction suivante :



Phényl-6 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1

Hydrogénation de la phényl-6 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1



Phényl-2 triméthyl-3,5,5 cyclohexanol-1

Réactifs - Phényl-6 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 : 46 g (0,21 mole)
Nickel Raney : 15 g
Alcool à 95° G. L. : 200 ml

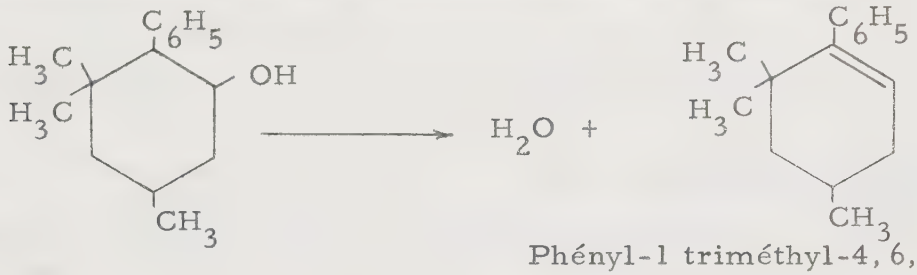
On absorbe la quantité théorique d'hydrogène soit 9,5 litres.
Après filtration du nickel Raney et élimination de l'alcool, on distille 41,5 g de phényl-2 triméthyl-3,3,5 cyclohexanol-1, soit 88 % de la théorie.

Phényl-2 triméthyl-3,5,5 cyclohexanol-1

Cristaux blancs ; Eb_{13} = 161° ; F = 88-89° (éther de pétrole - méthanol).

Analyse : $C_{15}H_{22}O$, Calc. % : C 82,51 H 10,16
Tr. 82,46 9,93.

Déshydratation du phényl-2 triméthyl-3,3,5 cyclohexanol-1



Phényl-1 triméthyl-4,6,6 cyclohexène-1

Réactifs - Phényl-2 triméthyl-3,3,5 cyclohexanol-1 : 39 g (0,18 mole)
Acide phosphorique concentré : 195 ml
Anhydride phosphorique : 39 g

Après une agitation d'une heure de l'alcool avec 78 ml d'acide phosphorique, on coule l'acide polyphosphorique préparé à partir de 39 g d'anhydride et de 117 ml d'acide phosphorique et on chauffe 2 h au bain-marie bouillant.

Le traitement habituel permet d'isoler 31,5 g de phényl-1 triméthyl-4,6,6 cyclohexène-1, soit 88 % de la théorie.

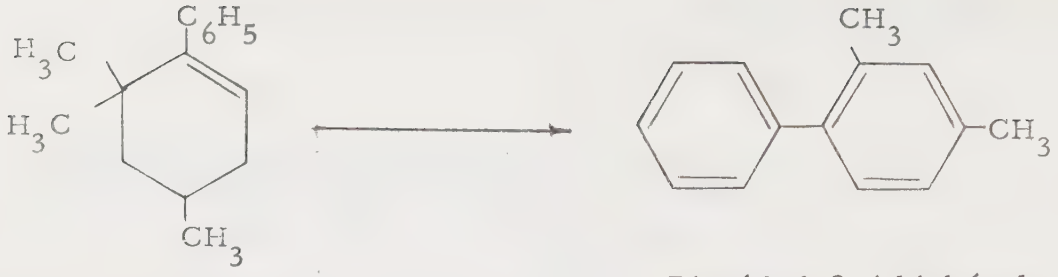
Phényl-1 triméthyl-4,6,6 cyclohexène-1

Liquide, Eb_{13} = 131,5° ; n_D^{25} = 1,5251 ; d_4^{25} = 0,936.
R.M. Calc. 65,20 ; Tr. 65,59.

Analyse : $C_{15}H_{20}$, Calc. % : C 89,94 H 10,06
Tr. 89,28 10,16.

Déshydrogénation du phényl-1 triméthyl-4,6,6 cyclohexène-1

La réaction projetée était la suivante :



Diméthyl-2, 4 biphényle

Réactifs - Phényl-1 triméthyl-4, 6, 6 cyclohexène-1 : 15 g (0, 075 mole)
Soufre : 4, 8 g (0, 15 mole)

Après un chauffage de 2 h 30, à 220°, on distille 9, 5 g d'hydrocarbure, soit 69 % de la théorie.

Hydrocarbure $C_{14}H_{14}$

Liquide ; $Eb_{13} = 150°$; $n_D^{25} = 1,5760$; $d_4^{25} = 0,994$.

Analyse : $C_{14}H_{14}$, Calc. % ; C 92, 26 H 7, 74
Tr. 92, 16 7, 89.

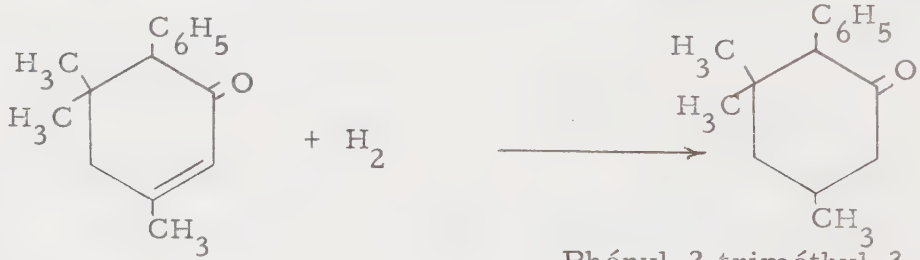
Spectre I.R. N° 8 page 137.

Cet hydrocarbure n'est pas le diméthyl-2, 4 biphényle attendu. D'autre part, ce ne peut être :

le diméthyl-2, 3 biphényle qui est solide d'après JOHNSON (29), F = 42°, ni les diméthyl-2, 5 et diméthyl-3, 4 biphényles que nous avons préparé par ailleurs.

D'autre part, il ne nous a pas été possible d'oxyder cet hydrocarbure aromatique sans détruire complètement la molécule pour obtenir de l'acide benzoïque.

Hydrogénation partielle de la phényl-6 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexène-2 one-1



Phényl-2 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexanone-2

Réactifs - Phényl-6 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexène-2 one-1 : 63 g (0, 29 mole)
Nickel Raney : 20 g
Alcool à 95° G. L. :300 ml

On arrête l'hydrogénation à la quantité théorique pour la cyclohexanone, soit 6, 5 litres.

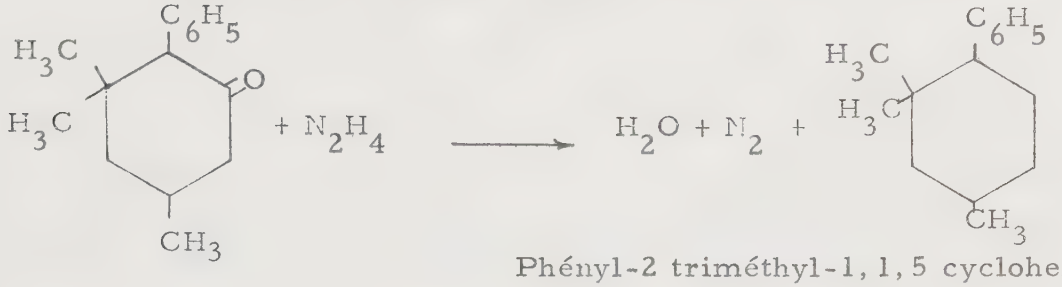
Après filtration du nickel et élimination de l'alcool, on distille 55 g de phényl-2 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanone-2, soit 88 % de la théorie.

Phényl-2 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanone-2

Cristaux incolores ; Eb_{12} = 162° ; F = 40° (méthanol - éther de pétrole)

Analyse : $C_{15}H_{20}O$, Calc. % : C 83, 28 H 9, 32.
Tr. 83, 20 9, 20

Réduction de la phényl-2 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanone-2 par la méthode de Wolf-Kishner



Phényl-2 triméthyl-1, 1, 5 cyclohexane

Réactifs - Phényl-2 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanone-2 : 21, 6 g (0, 1 mole)
Diéthylène glycol : 200 ml
Solution à 90 % d'hydrate d'hydrazine : 20 ml
Potasse en pastilles : 27 g

On chauffe les quatre réactifs au bain-marie bouillant jusqu'à dissolution de la potasse (1 h). Après un reflux d'une heure (température dans le ballon : 137°), on chasse l'eau formée et l'hydrazine en excès jusqu'à ce que la température dans le liquide atteigne 175° et on termine par un reflux de 5 h.

Après refroidissement, on traite par 1000 ml d'eau et 250 ml d'éther. Les extraits éthérés sont abondamment lavés à l'eau pour éliminer toutes traces de diéthylène-glycol, puis séchés sur sulfate de sodium.

On obtient ainsi 14, 5 g de phényl-2 triméthyl-1, 1, 5 cyclohexane, soit 70 % de la théorie.

Phényl-2 triméthyl-1, 1, 5 cyclohexane

Liquide incolore ; Eb_{11} = 125-127° ; n_D^{25} = 1, 5157 ; d_4^{25} = 0, 923.
R. M. Calc. 66, 23 ; Tr. 66, 18.

Analyse : $C_{15}H_{22}$, Calc. % : C 89, 04 H 10, 96
Tr. 88, 85 10, 95

Spectre I. R. : N° 2 page 134

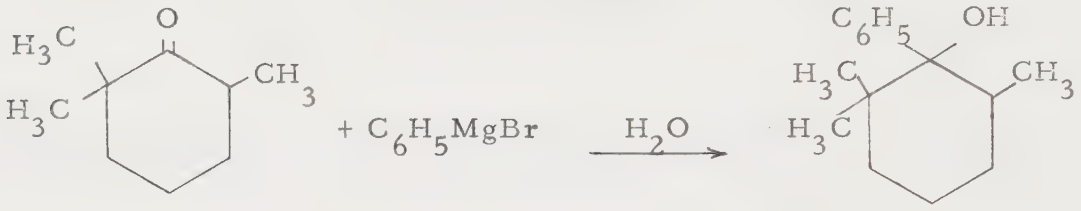
Synthèse du phényl-2 triméthyl-1, 1, 3 cyclohexane

Nous avons essayé d'abord la synthèse du phényl-2 triméthyl-1, 1, 3

cyclohexane car la déshydrogénation du cyclohexène semblait conduire au diméthyl-2, 6 biphényle.

Premier essai de synthèse

Action du bromure de phénylmagnésium sur la triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone-1



Phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanol

Réactifs - Magnésium : 5, 3 g (0, 22 mole)
Bromobenzène : 36, 1 g (0, 23 mole)
Triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone-1 : 28 g (0, 2 mole)
Ether anhydre 120 + 30 :150 ml

On ajoute 2 g de bromobenzène et 10 ml d'éther au magnésium et on amorce la réaction avec quelques gouttes de bromure d'éthyle. On recouvre alors le magnésium avec 20 ml d'éther et on coule le mélange de bromobenzène avec 90 ml d'éther. Après addition, on maintient le reflux pendant 30 mn.

Dans le magnésien refroidi, on ajoute la cyclohexanone avec 30 ml d'éther et on chauffe ensuite une heure à reflux. On laisse au repos 24 h.

Après hydrolyse et traitement habituel, on sépare 3 g de phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanol-1 après avoir récupéré 21 g de triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone-1. Le rendement de cette opération n'est que de 7 %.

En opérant avec un excès de 50 % de bromobenzène et un chauffage après addition de la triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone-1, prolongé de 2 h, le rendement passe de 7 à 10 %.

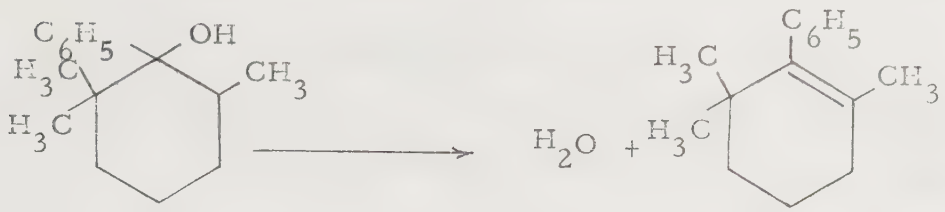
Phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanol-1

Liquide, $Eb_{13} = 152°$; $n_D^{25} = 1,5330$; $d_4^{25} = 1,012$.

R. M. Calc. 67, 75 ; Tr. 66, 96.

Analyse : $C_{15}H_{22}O$, Calc. % : C 82, 51 H 10, 16
Tr. 82, 48 9, 74

Déshydratation du phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanol-1



Phényl-2 triméthyl-1, 3, 3 cyclohexène-1

Réactifs - Phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanol-1 : 6 g (0, 0275 mole)
Acide oxalique : 3 g

On chauffe les réactifs 2 h à reflux et on ajoute ensuite 100 ml d'eau et 100 ml d'éther. La solution éthérée est lavée au bicarbonate de sodium pour éliminer l'acide oxalique puis à l'eau jusqu'à neutralité. Les extraits éthérés sont séchés sur sulfate de sodium.

La distillation permet d'isoler 4 g de phényl-2 triméthyl-1, 3, 3 cyclohexène-1, soit 75 % de la théorie.

Phényl-2 triméthyl-1, 3, 3 cyclohexène-1

Liquide, $Eb_{12} = 123°$; $n_D^{25} = 1,5387$; $d_4^{25} = 0,950$.

R. M. Calc. 65, 76 ; Tr. 66, 03.

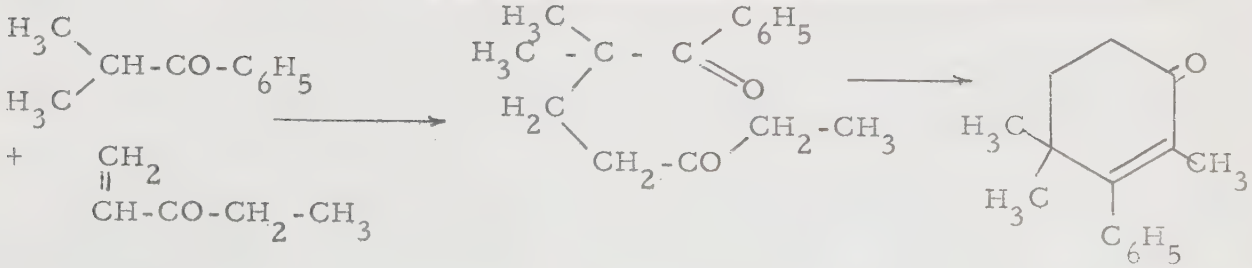
Analyse : $C_{15}H_{20}$, Calc. % : C 89, 94 H 10, 06

Tr. 89, 24 9, 23.

L'hydrogénation du phényl-2 triméthyl-1, 3, 3 aurait dû nous conduire au phényl-2 triméthyl-1, 1, 3 cyclohexane, mais tous nos essais ont été négatifs que ce soit par le sodium et l'alcool ou catalytiquement en présence de nickel Raney sous 50 kg/cm2 d'hydrogène.

Deuxième essai de synthèse

Condensation de l'isopropylphénylcétone sur la pentène-1 one-3



Phényl-3 triméthyl-2, 2, 4 cyclohexène-one-1

Préparation de la pentène-1 one-3

a) Obtention de la chloro-1 pentanone-3

Nous opérons selon la technique de Mc LAMORE et Coll. (63) qui condensent l'éthylène sur le chlorure de propionyle en présence de chlorure d'aluminium.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl$$

Chloro-1 pentanone-3

Réactifs - Chlorure de propionyle : 300 g (3,25 moles)
Chloroforme : 1000 ml
Chlorure d'aluminium : 453 g (3,40 moles)
Ethylène : saturation.

Après mélange des réactifs, la température s'élève de 15°à 40°. On refroidit au bain de saumure, et on sature la solution d'éthylène en maintenant la température à 5° (durée de l'opération : 4 h).

On hydrolyse ensuite sur 2500 g de glace et 150 ml d'acide chlorhydrique concentré. On décante, lave à l'eau et sèche sur chlorure de calcium.

La distillation permet d'isoler 210 g de chloro-1 pentanone-3 soit 54 % de la théorie.

Chloro-1 pentanone-3 : $Eb_{23} = 61°$.

b) Déchlorhydratation de la chloro-1 pentanone-3

Nous employons la méthode de ARCHER, DICKINSON et UNSER (64) qui chauffent la chloro-1 pentanone-3 en présence de benzoate de sodium anhydre.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl \longrightarrow HCl + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH{=}CH_2$$

Pentène-1 one-3

Réactifs - Chloro-1 pentanone-3 : 90 g (0,75 mole)
Benzoate de sodium anhydre : 120 g (0,83 mole)

Dans un ballon à fond rond (équipé avec agitation, tête de distillation avec réfrigérant et récepteur dans la glace), on place les réactifs et on chauffe doucement. Au bout de quelques minutes, le mélange se prend en masse puis redevient liquide et la pentène-1 one-3 distille lentement.

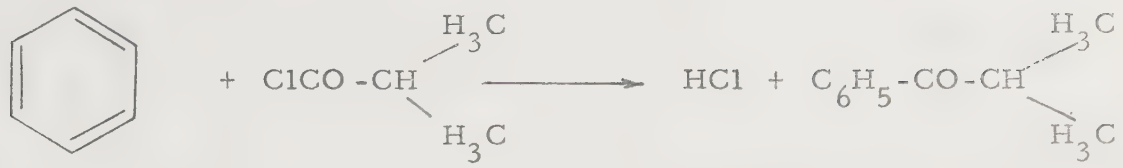
On obtient ainsi 40 g de pentène-1 one-3, soit 63 % de la théorie.

La pentène-1 one-3 est un liquide très mobile, légèrement jaune et extrêmement lacrymogène que l'on conserve quelque temps en ajoutant un peu d'hydroquinone.

Préparation de l'isopropylphénylcétone

Nous avons suivi le mode opératoire décrit par READ (65) pour la

préparation de la propiophénone.



Isopropylphénylcétone

Réactifs - Chlorure d'isobutyryle : 177 g (1, 66 mole)
Chlorure d'aluminium : 266 g (2 moles)
Benzène : 530 ml (6, 64 moles)

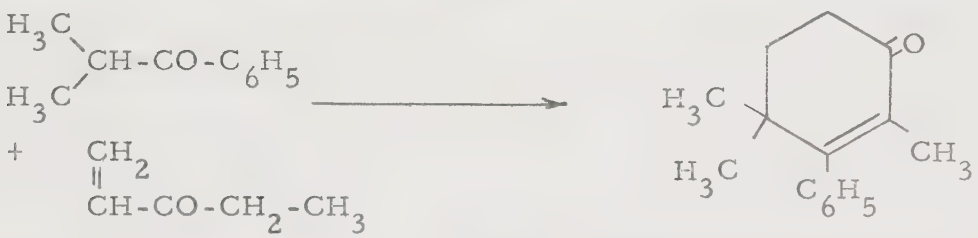
Dans un tétracol de 2000 ml (agitation, réfrigérant droit, gaine thermométrique, boule à brome), on introduit le chlorure d'aluminium et le benzène Dans ce mélange maintenu à 2°, on coule goutte à goutte le chlorure d'isobutyryle (durée de l'addition 2 h 30). On chauffe ensuite pendan quatre heures au bain-marie à 50°.

Après refroidissement, on hydrolyse sur 600 g de glace et 50 ml d'acide chlorhydrique concentré. On décante en présence de 200 ml d'éther. La couche organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur carbonate de potassium.

On obtient ainsi 209 g d'isopropylphénylcétone soit 85 % de la théorie.

Isopropylphénylcétone, $Eb_{17} = 104°$.

Condensation isopropylphénylcétone - pentène-1 one-3



Phényl-3 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - 1° - Isopropylphénylcétone : 148 g (1 mole)
Pentène-1 one-3 : 21 g (0, 25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 13 ml

La température s'élève de 23° à 62° après addition du catalyseur puis se stabilise à 90° lors du reflux.

Le traitement habituel permet de récupérer 135, 5 g d'isopropylphénylcétone et d'isoler 5 g de phényl-3 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexène-2 one-1, soit 9 % de la théorie.

2° - Isopropylphénylcétone : 96, 5 g (0, 64 mole)
Pentène-1 one-3 : 13, 5 g (0, 16 mole)
Potasse méthanolique : 10 ml
Alcool à 95° G. L. : 100 ml

La température s'élève de 18 à 25° après addition du catalyseur. Après un chauffage à reflux de 30 mn, on ajoute 200 ml d'eau, neutralise par l'acide chlorhydrique concentré. On décante en présence de 200 ml d'éther ; les extraits éthérés sont abondamment lavés à l'eau pour éliminer l'alcool puis séchés sur sulfate de sodium.

La distillation permet d'isoler 8,5 g de phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexène-2 one-1, soit 25 % de la théorie.

Phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexène-2 one-1

Liquide, Eb_{12} = 159-160° ; n_D^{25} = 1,5483 ; d_4^{25} = 1,023.

R.M. Calc. 65,80 ; Tr. 66,55.

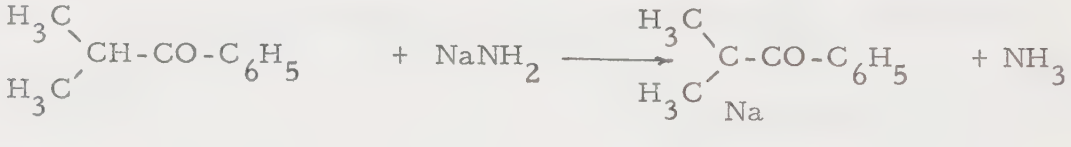
Analyse : $C_{15}H_{18}O$, Calc. % : C 84,07 H 8,47
Tr. 83,11 8,47.

Semicarbazone - F = 269-270° (éthanol - acétate d'éthyle)

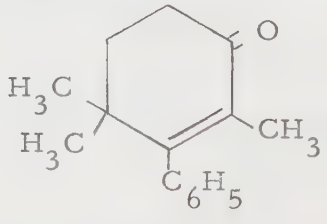
Analyse : $C_{16}H_{21}ON_3$, Calc. % : N 15,49 ; Tr. 15,63.

Condensation isopropylphénylcétone sodée - chloro-1 pentanone-3

Afin d'éviter la déchlorhydratation de la chloro-1 pentanone-3, en pentène-1 one-3, très délicate, nous avons essayé de réaliser le cycle de réaction représenté par le schéma suivant :



Diméthyl-2,2 phényl-1 heptanedione-1,5



Phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Isopropylphénylcétone : 50 g (0,33 mole)
Amidure de sodium : 13 g (0,33 mole)
Benzène : 150 ml
Chloro-1 pentanone-3 : 40 g (0,33 mole)

Dans un tricol de 500 ml (agitation, boule à brome, réfrigérant avec absorbeur), on place l'amidure de sodium et le benzène dans lesquelles on coule l'isopropylphénylcétone. On chauffe à 50° jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac (durée : 3 h).

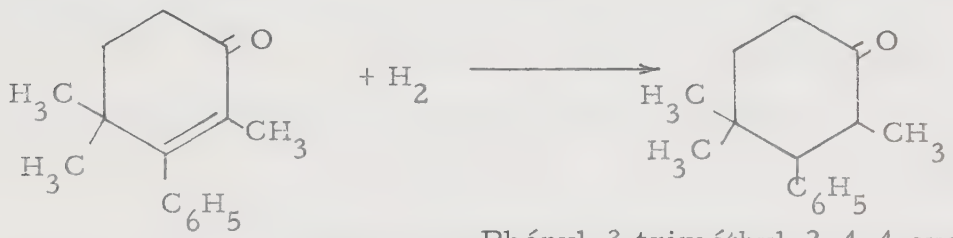
Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte la chloro-1 pentanone-3. La réaction est très exothermique (le mélange est porté à ébullition). La réaction est terminée par un chauffage à reflux d'une heure.

Au repos, il précipite une masse pâteuse composée de chlorure de sodium et de diméthyl-2,2 phényl-1 heptanedione-1,5 que nous n'isolerons pas. Afin de transformer la dicétone en phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexène-2 one-1, on ajoute 50 ml de potasse méthanolique 3 N et on chauffe à reflux pendant 1 heure. Le précipité disparaît peu à peu.

On neutralise par l'acide chlorhydrique concentré et décante en présence de 150 ml d'éther. La couche organique, lavée à l'eau est séchée sur sulfate de sodium.

La distillation permet de récupérer 34,5 g d'isopropylphénylcétone et d'isoler 11,5 g de phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexène-2 one-1, soit 17 % de la théorie.

Semihydrogénation de la phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexène-2 one-1



Phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexanone-1

Réactifs - Phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexène-2 one-1 : 18 g (0,084 mole)
Nickel Raney : 6 g
Alcool à 95° G.L. : 150 ml

On arrête l'hydrogénation après avoir absorbé 1,9 litres d'hydrogène soit la quantité théorique pour passer de la cyclohexénone à la cyclohexanone.

Après filtration du catalyseur et évaporation de l'alcool, on isole 13,5 g de phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexanone-1, soit 74 % de la théorie.

Phényl-3 triméthyl-2,4,4 cyclohexanone-1

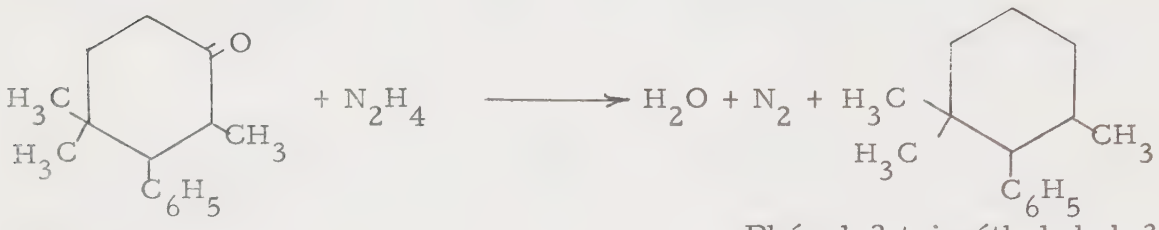
Liquide, $Eb_{13} = 163°$; $n_D^{25} = 1,5401$; $d_4^{25} = 1,017$
R.M. Calc. 66,15 ; Tr. 66,74.

Analyse : $C_{15}H_{20}O$, Calc. % : C 83,28 H 9,32
Tr. 83,04 9,31.

Semicarbazone - F = 255° (2/3 acétate d'éthyle, 1/3 éthanol).

Analyse : $C_{16}H_{23}ON_3$, Calc. % : N 15, 37 ; Tr. 15,32.

Réduction de la phényl-3 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexanone-1 par la méthode de Wolf-Kishner



Phényl-2 triméthyl-1, 1, 3 cyclohexane

Réactifs - Phényl-3 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexanone-1 : 11,5 g (0, 053 mole)
Diéthylène-glycol : 106 ml
Solution à 90 % d'hydrate d'hydrazine : 10, 6 ml
Potasse en pastilles : 14, 4 g

On chauffe les réactifs au bain-marie bouillant pendant 1 heure afin de dissoudre la potasse, puis 1 heure à reflux. On chasse alors l'eau formée et l'hydrazine en excès jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne 175° et on termine par un chauffage à reflux de 5 heures.

Après refroidissement, on ajoute 1000 ml d'eau et 200 ml d'éther. Les extraits éthérés sont abondamment lavés à l'eau pour éliminer le diéthylène glycol, puis séchés sur sulfate de sodium.

La distillation permet d'obtenir 6 g de phényl-2 triméthyl-1, 1, 3 cyclohexane, ce qui représente un rendement de 56 %.

Phényl-2 triméthyl-1, 1, 3 cyclohexane

Liquide, Eb_{13} = 125-127° ; Eb = 252° ; n_D^{25} = 1, 5235 ; d_4^{25} = 0, 936.
R.M. Calc. 66, 23 ; Tr. 66, 09.

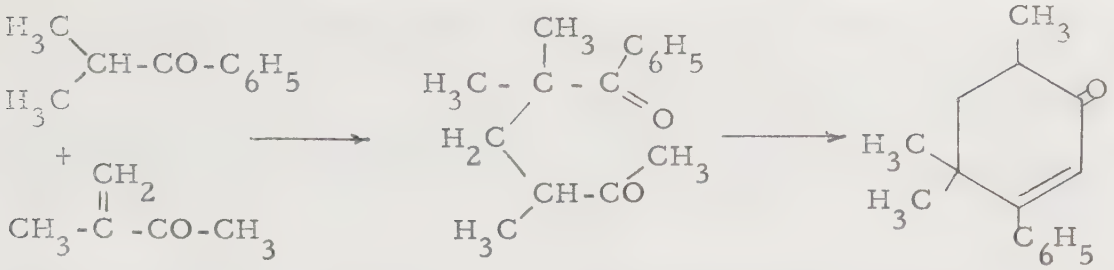
Analyse : $C_{15}H_{22}$, Calc. % : C 89, 04 H 10, 96
Tr. 89, 10 10, 85.

Spectre I.R. N°3 page 135

Le cyclohexane ainsi préparé a un spectre I.R. nettement différent de celui du cyclohexane obtenu à partir du produit de condensation méthylbenzyl cétone - oxyde de mésityle. Il nous a donc fallu préparer le phényl-2 triméthyl-1, 1, 5 cyclohexane.

Synthèse du phényl-2 triméthyl-1, 1, 5 cyclohexane

Condensation isopropylphénylcétone - méthyl-3 butène-3 one-2



Phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - 1° - Isopropylphénylcétone : 103 g (0, 68 mole)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 14, 5 g (0, 17 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 10 ml

L'addition du catalyseur n'entraîne pas d'élévation de température qui se stabilise à 91° lors du reflux.

Le traitement habituel permet d'isoler 4, 5 g de phényl-3 triméthyl-4, 4 6 cyclohexène-2 one-1, soit 12 % de la théorie.

2° - Isopropylphénylcétone : 109 g (0, 75 mole)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 22, 5 g (0, 27 mole)
Alcool à 95° G. L. : 100 ml
Potasse méthanolique 3 N : 15 ml

On n'observe aucune exothermicité. Après 30 mn de reflux, on neutralise par l'acide chlorhydrique concentré, extrait à l'éther et lave à l'eau. Les extraits éthérés sont séchés sur sulfate de sodium.

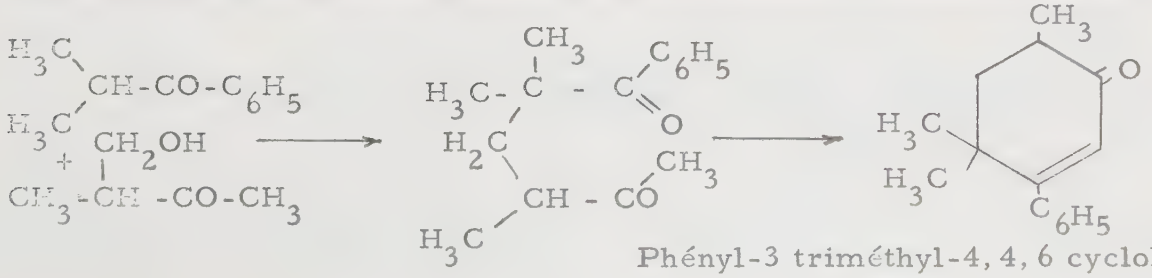
La distillation permet d'isoler 7 g de phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1, soit 13 % de la théorie.

Phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs, Eb_{24} = 190-194° ; F = 78°5 (méthanol).

Analyse : $C_{15}H_{18}O$, Calc. % : C 84, 07 H 8, 47
Tr. 83, 92 8, 43.

Condensation isopropylphénylcétone - hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2



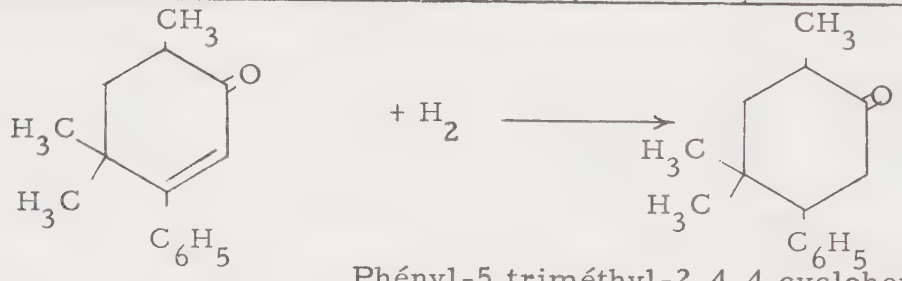
Phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Isopropylphénylcétone : 135 g (0,9 mole)
Hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2 : 46 g (0,45 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 20 ml

On chauffe doucement et lorsque la température atteint 48° le mélange se trouble et il y a apparition d'eau. Après une demi-heure de reflux, on fait le traitement habituel.

On obtient ainsi 7 g de phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1 ce qui représente un rendement de 7 %. On récupère 126 g d'isopropylphénylcétone.

Semihydrogénation de la phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1



Phényl-5 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexanone-1

Réactifs - Phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1 : 15,5 g (0,07 mole)
Nickel Raney : 3 g
Alcool à 95° G. L. : 150 ml

On arrête l'hydrogénation après une absorption de 1,6 litres d'hydrogène, soit la quantité théorique pour transformer la cyclohexène-2 one-1 en cyclohexanone.

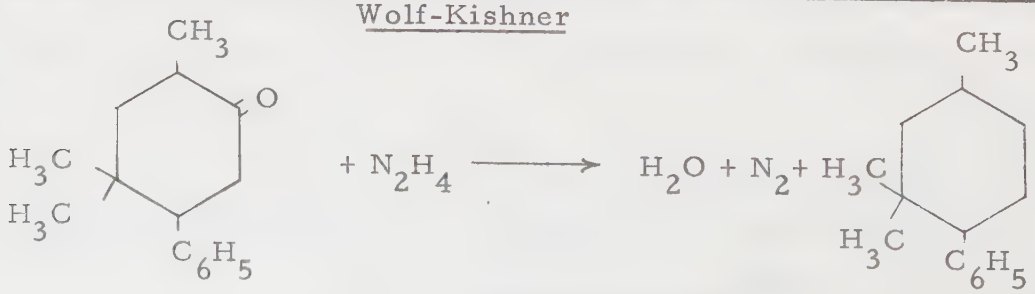
Après filtration du nickel et élimination de l'éther, on isole 10,5 g de phényl-5 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexanone-1, soit 67 % de la théorie.

Phényl-5 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexanone-1

Cristaux blancs, Eb_{13} = 170-172° ; F = 82° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{15}H_{20}O$, Calc. % : C 83,28 H 9,32
Tr. 83,15 9,23.

Réduction de la phényl-5 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexanone-1 par la méthode de Wolf-Kishner



Phényl-5 triméthyl-1, 1, 5 cyclohexane

Réactifs -			
	Phényl-6 triméthyl-2,4,4 cyclohexanone-1	:	9 g (0,042 mole)
	Diéthylène - glycol	:	83,5 ml
	Solution à 90 % d'hydrate d'hydrazine	:	8,4 ml
	Potasse en pastilles	:	12,6 g

On chauffe, une heure, les réactifs au bain-marie bouillant pour dissoudre la potasse, puis à reflux, pendant une heure. On élimine ensuite l'eau et l'hydrazine en excès jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne 175°. On termine par un chauffage à reflux de 5 Heures.

Après refroidissement, on extrait avec 200 ml d'éther. Les extraits éthérés sont abondamment lavés à l'eau pour éliminer le diéthylène-glycol, puis séchés sur sulfate de sodium.

On distille ensuite, 4,5 g de phényl-2 triméthyl-1,1,5 cyclohexane, soit 53 % de la théorie.

Phényl-2 triméthyl-1,1,5 cyclohexane

Liquide, $Eb_{23} = 147°$; $Eb = 257°$; $n_D^{25} = 1,5118$; $d_4^{25} = 0,918$.

R. M. Calc. 66,23 ; Tr. 66,11.

Analyse : $C_{15}H_{22}$, Calc. % : C 89,04 H 10,96
Tr. 88,84 11,21.

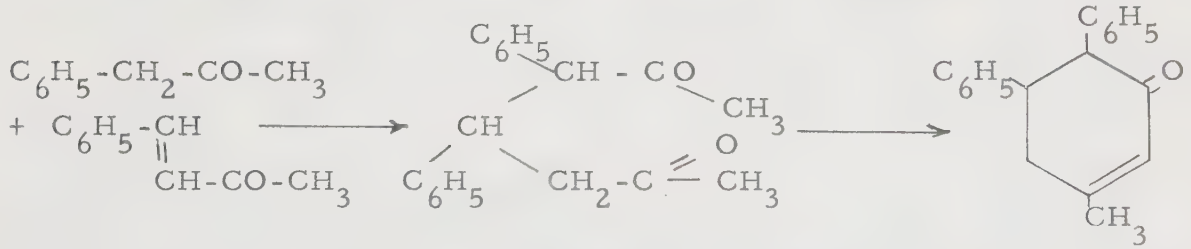
Spectre I.R. N° 2 page 134.

Les spectres I.R. de ce cyclohexane et de celui obtenu à partir du produit de condensation de la méthylbenzylcétone sur l'oxyde de mésityle sont identiques, ce qui entraîne l'identité des structures.

Le produit de condensation était donc bien la phényl-6 triméthyl-4,5,5 cyclohexène-2 one-1.

5° - Condensation avec la phényl-4 butène-3 one-2

Condensation méthylbenzylcétone - phényl-4 butène-3 one-2



Diphényl-5,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthylbenzylcétone : 268 g (2 moles)
Phényl-4 butène-3 one-2 : 73 g (0,5 mole)
Potasse méthanolique 3N : 20 ml

La température s'élève de 25° à 77° après addition de la potasse et se maintient à 96° pendant le reflux.

Après le traitement habituel, on élimine la méthylbenzylcétone en excès par distillation, et au résidu, on ajoute 100 ml d'alcool chaud, ce qui permet de précipiter 87,5 g de diphényl-5,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1, soit 67 % de la théorie.

Diphényl-5,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs, F = 136° (méthanol).

Analyse : $C_{19}H_{18}O$, Calc. % : C 86,98 H 6,92
Tr. 86,31 7,02.

Traitement de la diphényl-5,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 par le chlorure de zinc.

En distillant la diphényl-5,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 sur chlorure de zinc fondu pulvérisé afin d'obtenir l'hydrocarbure aromatique selon KNOEVENAGEL et VIETH (41), nous avons obtenu, non pas le terphényle attendu mais un isomère du produit de départ.

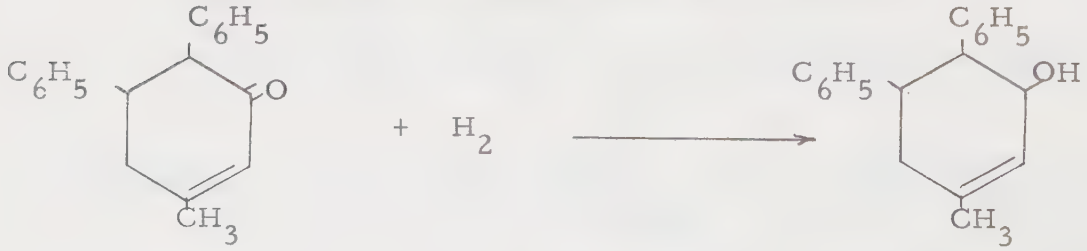
Composé $C_{19}H_{18}O$

Cristaux blancs, F = 163° (méthanol).

Analyse : $C_{19}H_{18}O$, Calc. % : C 86,98 H 6,92
Tr. 86,75 6,79.

Réduction de la diphényl-5,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 par l'isopropylate d'aluminium.

La réaction attendue était la suivante :



Diphényl-5,6 méthyl-3 cyclohexène-2 ol-1

Réactifs - Diphényl-5,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 : 22 g (0,085 mole)
Isopropylate d'aluminium : 17,1 g (0,052 mole)
Alcool isopropylique sec 100 + 10 : 110 ml

Les trois réactifs sont placés dans un ballon à fond rond de 250 ml surmonté d'une colonne Gadaskin et on distille lentement (10 gouttes/mn) jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acétone (test à la dinitro-2,4 phénylhydrazine). On

hydrolyse alors par 200 ml d'eau et 20 ml d'acide chlorhydrique concentré. On extrait à l'éther. Les extraits éthérés, après lavage à l'eau, jusqu'à neutralité, sont séchés sur sulfate de sodium.

Après évaporation de l'éther, on obtient un résidu solide qui, recristallisé dans le mélange éther de pétrole-benzène, a un point de fusion de 199°.

D'après l'analyse et la cryoscopie dans le benzène, on peut attribuer à ce composé la formule $C_{26}H_{26}O_2$.

Composé $C_{26}H_{26}O_2$

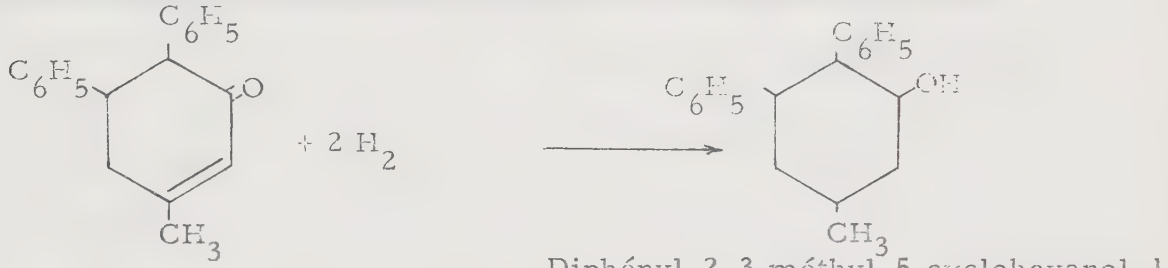
Cristaux blancs, F = 199° (éther de pétrole - benzène).

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :
Th. 370 ; Tr. 375

Analyse : $C_{26}H_{26}O_2$, Calc. % : C 84,29 H 7,07
Tr. 84,31 7,11.

Nous n'avons pas essayé d'identifier ce composé.

Hydrogénation de la diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1



Diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1

Réactifs - Diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 : 45,5 g (0, 175 mole)
Nickel Raney : 13 g
Alcool à 95° G. L. : 400 ml

On est obligé de faire l'hydrogénation à chaud car la cyclohexanone est très peu soluble mais malgré cela l'hydrogénation s'arrête alors que seulement 5, 8 litres ont été absorbés au lieu de 7, 8 litres (théorie), car le catalyseur est partiellement empoisonné par la cétone qui précipite.

Après filtration du nickel Raney, en portant la solution alcoolique au réfrigérateur, on récupère 22 g de diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 non hydrogéné.

Après évaporation de l'alcool, on distille 15 g de diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1 soit 30 % de la théorie.

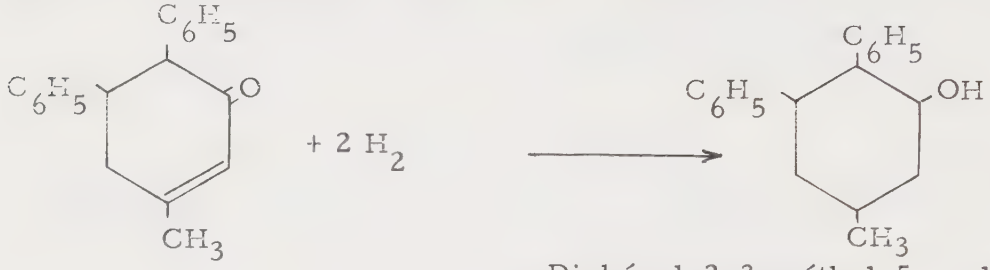
Diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1

Cristaux blancs, Eb_{17} = 210-215° ; F = 52° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{19}H_{22}O$, Calc. % : C 85,67 H 8,33
Tr. 85,63 8,17

Réduction de la diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 par le sodium et l'alcool suivie de l'hydrogénation catalytique du produit obtenu.

Le but de ces deux opérations est d'obtenir uniquement l'alcool satur la réduction par le sodium et l'alcool conduisant à un mélange d'alcool éthyléni- que et d'alcool saturé.



Diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1

Réactifs - Diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 : 46, 5 g (0, 18 mole)
Sodium : 10, 5 g (0, 45 mole)
Alcool absolu : 500 ml

On ajoute peu à peu le sodium dans la solution alcoolique de la cyclo- hexènone. Après addition du sodium, on hydrolyse avec 1500 ml d'eau et on extrait à l'éther. Les extraits éthérés sont lavés à l'eau jusqu'à neutralité, pui séchés sur sulfate de sodium.

Après avoir éliminé l'éther, on ajoute 250 ml d'alcool à 95° G. L. et 15 g de nickel Raney et on hydrogène (on absorbe 3, 5 litres au lieu de 4 litres).

Après filtration du nickel et élimination de l'alcool, on obtient 28 g d diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1, soit 60 % de la théorie.

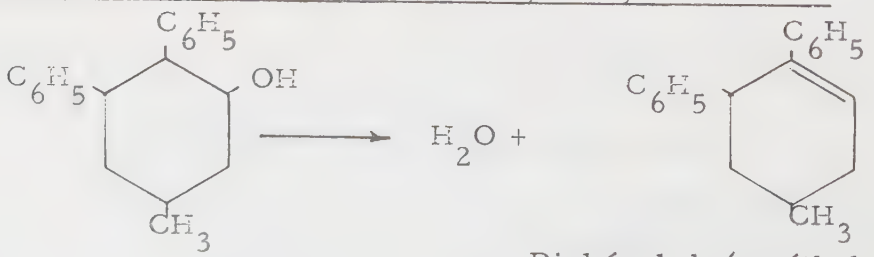
Diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1

Cristaux blancs, $Eb_{0,07}$ = 168-172° ; F = 134° (méthanol).

Analyse : $C_{19}H_{22}O$, Calc. % : C 85, 67 H 8, 23
Tr. 85, 52 8, 25.

Nous obtenons deux alcools isomères dont l'isomérie ne peut proveni que de la position du groupement hydroxyle par rapport au cycle, en effet, chacu conduit au même cyclohexène.

Déshydratation du diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1



Diphényl-1, 6 méthyl-4 cyclohexène-1.

Réactifs - Diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1 : 28 g (0, 105 mole)
Acide phosphorique concentré : 140 ml
Anhydride phosphorique : 28 g

On agite une heure le mélange d'alcool et d'acide phosphorique (56 ml) en chauffant au bain-marie à 60° puis on ajoute l'acide polyphosphorique (28 g d'anhydride et 84 ml d'acide phosphorique·) et on termine par un chauffage de 2 heures au bain-marie bouillant.

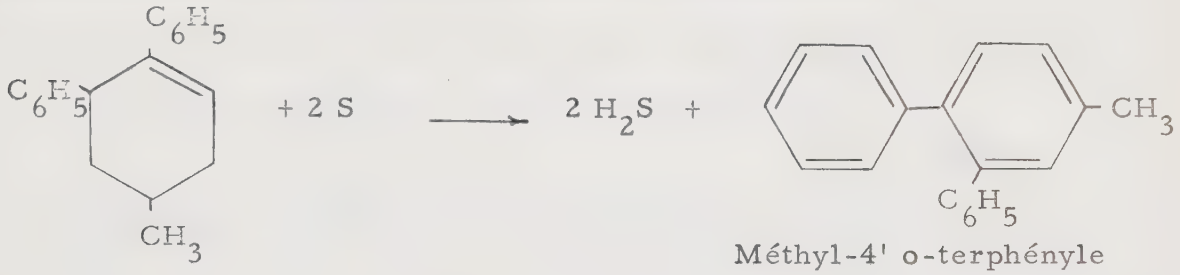
Le traitement habituel permet d'isoler 10 g de diphényl-1, 6 méthyl-4 cyclohexène-1 soit 38 % de la théorie.

Diphényl-1, 6 méthyl-4 cyclohexène-1

Liquide, $Eb_{0,3} = 142°$; $n_D^{25} = 1,5789$; $d_4^{25} = 1,027$.
R.M. Calc. 80, 07 ; Tr. 80, 35.

Analyse : $C_{19}H_{20}$, Calc. % : C 91, 88 H 8, 12
Tr. 91, 07 7, 94.

Déshydrogénation du diphényl-1, 6 méthyl-4 cyclohexène-1



Méthyl-4' o-terphényle

Réactifs - Diphényl-1, 6 méthyl-4 cyclohexène-1 : 17, 5 g (0, 07 mole)
Soufre : 4, 4 g (0, 14 mole)

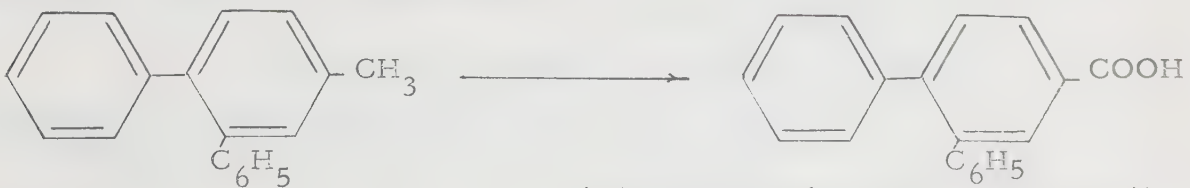
On chauffe trois heures entre 220 et 240° au bain d'huile. Par distillation, on obtient 10, 5 g de méthyl-4' o-terphényle brut (60 % de la théorie) que l'on purifie par traitement à la potasse méthanolique et au nickel Raney.

Méthyl-4' o-terphényle

Cristaux blancs, $Eb_{0,4} = 145\text{-}151°$; F = 80° (éthanol).

Analyse : $C_{19}H_{16}$, Calc. % : C 93, 40 H 6, 60
Tr. 93, 54 6, 52.

Oxydation du méthyl-4' o-terphényle



Acide o-terphényle-carboxylique-4'

Réactifs -	Méthyl-4' o-terphényle	:	5 g (0,02 mole)
	Permanganate de potassium	:	3,56 g (0,0225 mole)
	Soude concentrée	:	2,2 ml
	Eau 200 + 500	:	700 ml

On ajoute la solution de permanganate de potassium en 4 h et on continue par un chauffage à reflux de 4 h.

Après filtration du bioxyde de manganèse, on réduit la solution des trois quarts et acidifie par HCl. On obtient ainsi 0,3 g d'acide o-terphényle-carboxylique-4' soit 5 % de la théorie.

En raison de la petite quantité de produit, nous n'avons pu recristalliser suffisamment l'acide pour avoir une bonne analyse bien que le point de fusion soit constant.

Acide o-terphényle-carboxylique-4'

Cristaux ; F = 223° (acide acétique dilué).

Analyse : $C_{19}H_{14}O_2$, Calc. % : C 83,19 H 5,14
Tr. 81,11 4,99.

En accord avec ADLER (38) qui indique 218° pour le même acide.

6° - Action du formol sur la méthylbenzylcétone

Nous avons essayé de préparer l'hydroxy-4 phényl-3 butanone-2 à partir de la méthylbenzylcétone et du formol selon le procédé utilisé pour préparer l'hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2 à partir de la méthyléthylcétone et le formol.

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_2O \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH(CH_2OH)\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Hydroxy-4 phényl-3 butanone-2

Condensation méthylbenzylcétone - formol

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_2O + C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 \longrightarrow H_2O + \text{(C}_6\text{H}_5\text{)(CH-CO-CH}_3\text{)C(H}_2\text{)(CH-CO-CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)}$$

Diphényl-3,5 heptanedione-2,6

Réactifs - Méthylbenzylcétone : 53,6 g (0,4 mole)
Formol ("Trioxyméthylène") : 6 g (0,2 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 1 ml

On mélange les trois réactifs dans un ballon de 250 ml. Il se produit un fort échauffement et le "trioxyméthylène" se dissout aussitôt. On refroidit le ballon sous un courant d'eau froide pour éviter que la température ne dépasse 50°.

On abandonne ensuite 2 h 30, le mélange se prend en masse.

Par lavage à l'éther froid, on sépare 33 g de diphényl-3,5 heptanedione-2,6 , soit 59 % de la théorie.

Diphényl-3,5 heptanedione-2,6

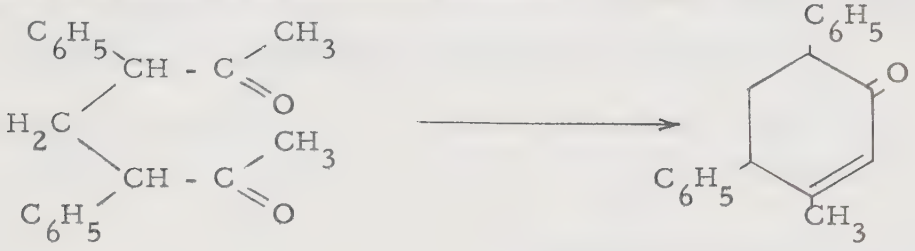
Cristaux blancs, F = 177° (benzène).

Poids Moléculaire par cryoscopie : Calc. 280 ; Tr. 284.

Analyse : $C_{19}H_{20}O_2$, Calc. % : C 81,39 H 7,19
Tr. 81,19 7,35.

Spectre I.R. : N° 12 page 139

Traitement de la diphényl-3,5 heptanedione-2,6 par l'acide acétique



Diphényl-4,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Diphényl-3,5 heptanedione-2,6 : 33 g (0,12 mole)
Acide acétique : 100 ml

Après 1 heure de reflux, on abandonne une nuit puis on traite par 250 ml d'eau et 150 ml d'éther. On obtient ainsi 18 g de diphényl-4,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (isomère A).

Les extraits éthérés, lavés à l'eau, sont séchés sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on obtient 11 g de diphényl-4,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (isomère B).

Ces quantités représentent respectivement des rendements de 56 % en isomère (A) et 35 % en isomère (B), soit un rendement global de 91 %.

Diphényl-4,6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1

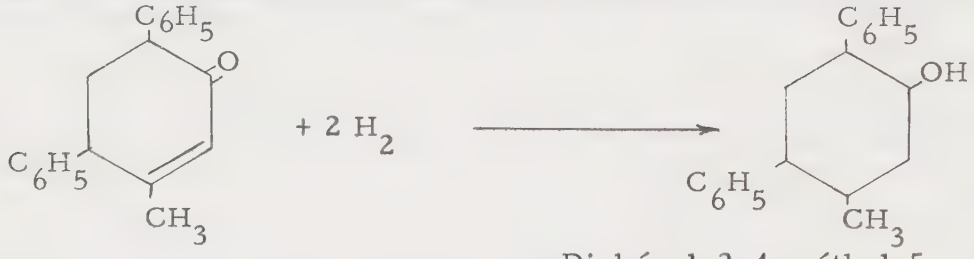
Isomère A - F = 133° (éther de pétrole - benzène).

Analyse : $C_{19}H_{18}O$, Calc. % : C 86,98 H 6,92
Tr. 87,31 7,0

Isomère B - F = 97° (eau - alcool).

Analyse : $C_{19}H_{18}O$, Calc. % : C 86,98 H 6,92
Tr. 87,23 6,94.

Hydrogénation de la diphényl-4, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (isomère A)



Diphényl-2, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1

Réactifs - Diphényl-4, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 : 21,5 g (0,082 mole
Nickel Raney : 5 g
Alcool à 95° G. L. : 300 ml

Il faut faire l'hydrogénation à chaud car la cétone est très peu soluble et l'on absorbe 2, 1 litres seulement au lieu de 3, 7 litres.

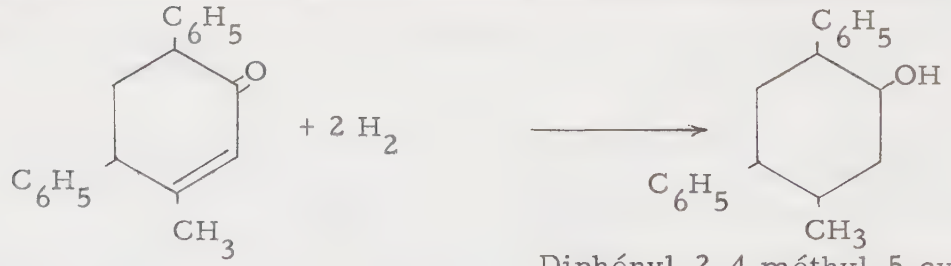
Après filtration du nickel et élimination de l'alcool, on distille 13 g de diphényl-2, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1 soit 59 % de la théorie.

Diphényl-2, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1 (isomère A)

Cristaux blancs ; Eb_1 = 183° ; F = 30° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{19}H_{22}O$, Calc. % : C 85,67 H 8,33
Tr. 85,51 8,35.

Hydrogénation de la diphényl-4, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (isomère B)



Diphényl-2, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1.

Réactifs - Diphényl-4, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 : 12 g (0,05 mole)
Nickel Raney : 3 g
Alcool à 95° G. L. : 100 ml

L'absorption s'arrête après 1, 7 litres d'hydrogène au lieu de 2 litres théoriques.

Après filtration du catalyseur et élimination de l'alcool, on distille 6, 5 g de diphényl-2, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1, soit 53 % de la théorie.

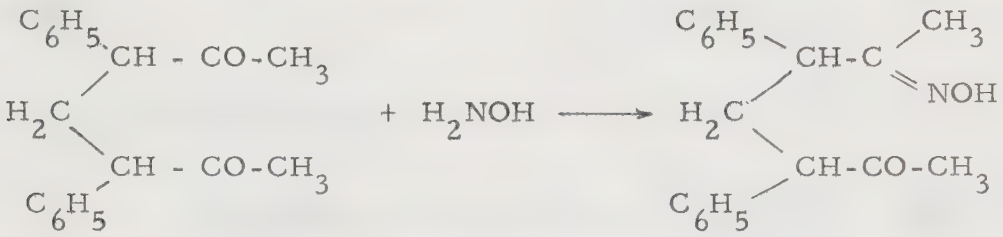
Diphényl-2,4 méthyl-5 cyclohexanol-1 (isomère B)

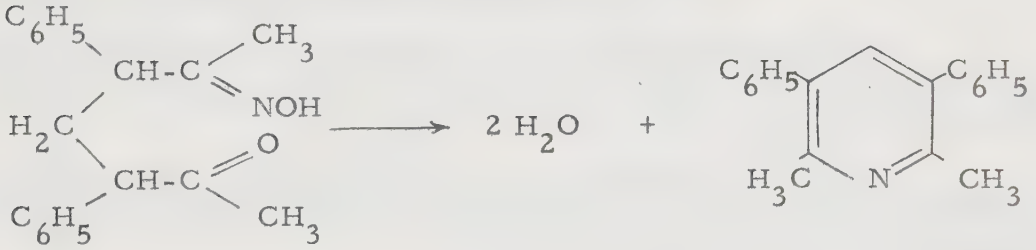
Cristaux blancs ; Eb_3 = 195-196° ; F = 81-82° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{19}H_{22}O$, Calc. % : C 85,67 H 8,33
Tr. 85,56 8,25.

Passage de la diphényl-3,5 heptanedione-2,6 à la pyridine correspondante

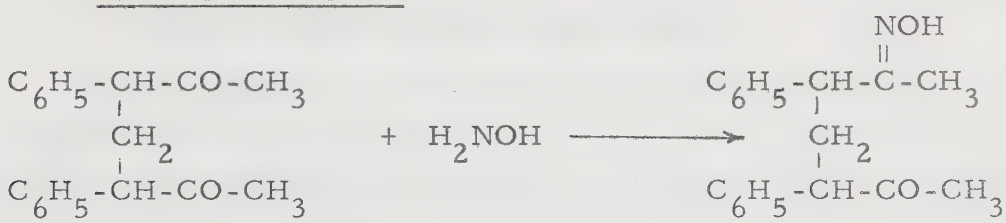
N'ayant pu isoler la monoxime que nous avons essayé de préparer selon la méthode de PERES de CARVALHO (67), nous avons employé le procédé de BLAISE et MONTAGNE (66) qui n'isolent pas l'oxime.





Diméthyl-2,6 diphényl-3,5 pyridine

1° - Obtention de l'oxime



Réactifs - Diphényl-3,5 heptanedione-2,6 : 14 g (0,05 mole)
Chlorhydrate d'hydroxylamine : 10 g (0,14 mole)
Sodium : 3,3 g (0,14 mole)
Alcool absolu : 100 ml

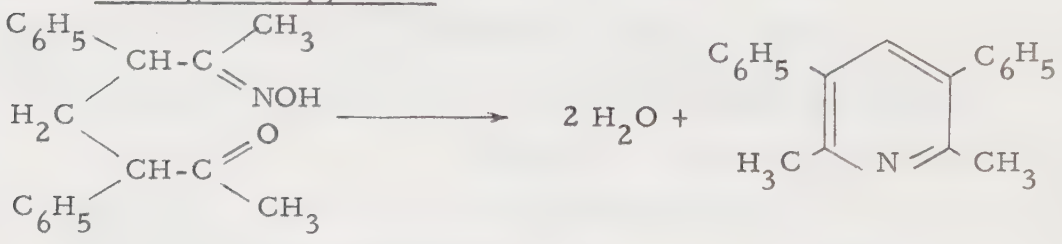
On prépare d'abord l'éthylate de sodium puis on ajoute le chlorhydrate d'hydroxylamine puis la dicétone et on chauffe à reflux pendant 5 h.

Après refroidissement, on obtient un précipité qui, recristallisé plusieurs fois dans le méthanol, a un point de fusion de 237°.

Monoxime - F = 237°.

Analyse : $C_{19}H_{21}O_2N$, Calc. % : C 77,26 H 7,17 N 4,74
Tr. 78,40 7,12 5,16.

2° - Passage à la pyridine



Diméthyl-2, 6 diphényl-3, 5 pyridine

Réactifs - Monoxime : 5,3 g
Méthanol : 150 ml
Acide chlorhydrique gazeux : saturation.

Dans un tricol de 250 ml (agitation, réfrigérant à reflux et arrivée de gaz), on chauffe la solution à reflux et on envoie de l'acide chlorhydrique sec pendant 3 heures.

Après refroidissement, on chasse l'acide chlorhydrique et une partie du méthanol sous vide. On obtient ainsi un précipité de chlorhydrate de diméthyl 2, 6 diphényl-3, 5 pyridine (F # 160°).

On reprend ce précipité dans un mélange eau-méthanol (1/3 - 2/3) et ajoute de la soude jusqu'à pH basique, on obtient ainsi la diméthyl-2, 6 diphényl-3, 5 pyridine. Le rendement est très faible.

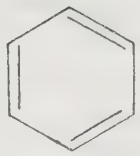
Diméthyl-2, 6 diphényl-3, 5 pyridine

Cristaux blancs, F = 109° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{19}H_{17}N$, Calc. % : C 87,99 H 6,61 N 5,40
Tr. 87,76 6,65 5,43.

IV - PROPIOPHENONE

La propiophénone est préparée, selon la méthode décrite par READ (65), par condensation du chlorure de propionyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

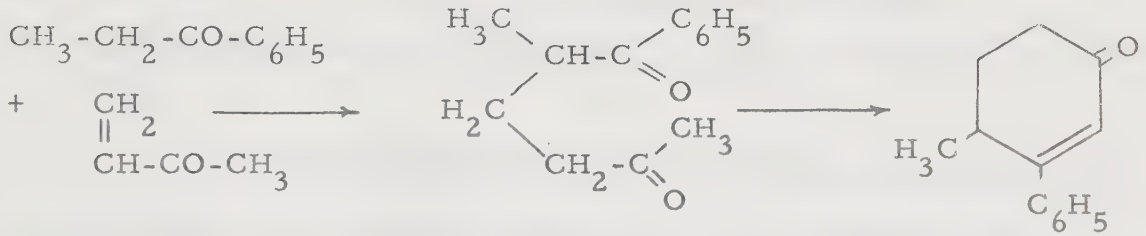


$$+ ClCO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow HCl + C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

Le rendement calculé à partir du chlorure de propionyle est de 91 %.

1° - Condensation avec la butène-3 one-2

Condensation propiophénone - butène-3 one-2



Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1

Réactifs -	Propiophénone	:	134 g (1 mole)
	Butène-3 one-2	:	17,5 g (0,25 mole)
	Potasse méthanolique 3 N	:	10 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 64° et se maintient à 93° lors du reflux.

Après le traitement habituel, on récupère 97,5 g de propiophénone et isole 26 g de méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1, soit 51 % de la théorie.

Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs ; Eb_{18} = 182-189° ; F = 57° (méthanol).

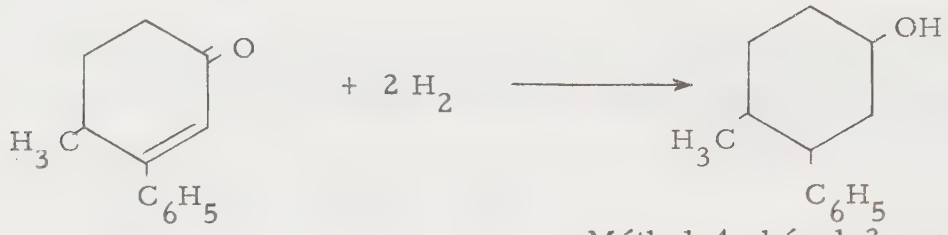
Analyse : $C_{13}H_{14}O$, Calc. % : C 83,83 H 7,58
Tr. 83,80 7,66.

Semicarbazone - F = 195° (éthanol).

Analyse : $C_{14}H_{17}ON_3$, Calc. % : N 17,27 ; Tr. 17,41.

Composé déjà décrit par NOVELLO, CHRISTY et SPRAGUE (40)

Hydrogénation de la méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1



Méthyl-4 phényl-3 cyclohexanol-1

Réactifs - Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 : 36 g (0,19 mole)
Nickel Raney : 11 g
Alcool à 95° G.L. : 150 ml

L'hydrogénation s'arrête après que 8,4 litres d'hydrogène aient été absorbés au lieu de 8,5 litres théoriques.

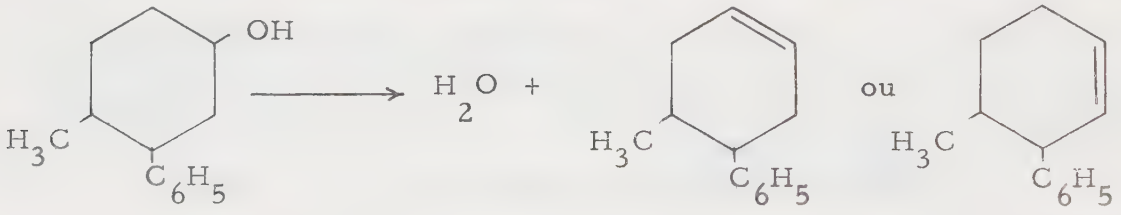
Après filtration du catalyseur et évaporation de l'alcool, on isole 29 g de méthyl-4 phényl-3 cyclohexanol-1 soit 80 % de la théorie.

Méthyl-4 phényl-3 cyclohexanol-1

Liquide très visqueux ; $Eb_{14} = 161°$.

Analyse : $C_{13}H_{18}O$, Calc. % : C 82,06 H 9,54
Tr. 81,96 9,40.

Déshydratation du méthyl-4 phényl-3 cyclohexanol-1



Méthyl-5 phényl-4 cyclohexène-1
ou
Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-1

Réactifs - Méthyl-4 phényl-3 cyclohexanol-1 : 27 g (0,14 mole)
Acide phosphorique concentré : 135 ml
Anhydride phosphorique : 27 g

On agite le mélange de cyclohexanol et de 54 ml d'acide phosphorique pendant une heure, puis on ajoute l'acide polyphosphorique (27 g d'anhydride et 81 ml d'acide phosphorique). On termine en chauffant 2heures au bain-marie bouillant.

Le traitement habituel nous permet d'isoler 13,5 g de méthylphényl-cyclohexène, soit 55 % de la théorie.

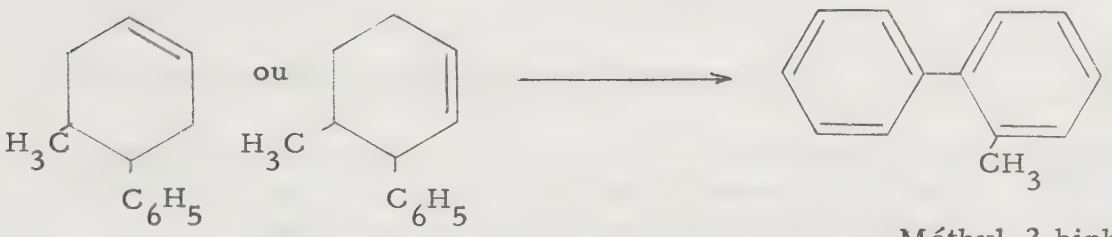
Méthyl-5 phényl-4 cyclohexène-1 ou Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-1

Liquide ; $Eb_{12,5}$ = 116-117° ; n_D^{25} = 1,5385 ; d_4^{25} = 0,958.

R.M. Calc. 55,97 ; Tr. 56,28.

Analyse : $C_{13}H_{16}$, Calc. % : C 90,64 H 9,36
Tr. 90,51 9,43.

Déshydrogénation du méthyl phényl cyclohexène



Méthyl-2 biphényle

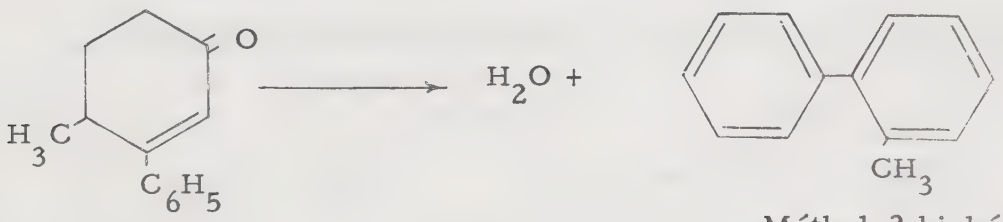
Réactifs - Méthylphénylcyclohexène : 6,5 g (0,04 mole)
Soufre : 2,4 g (0,08 mole)

On chauffe 2 h 30 à 220° et on distille 2,5 g de méthyl-2 biphényle, soit 35 % de la théorie. Après purification, on obtient un produit dont l'analyse est la suivante :

Analyse : $C_{13}H_{12}$, Calc. % : C 92,81 H 7,19
Tr. 91,80 7,29.

Le méthyl-2 biphényle n'est donc pas pur.

· Déshydratation de la méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1



Méthyl-2 biphényle

Réactifs - Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 : 9 g (0,05 mole)
Chlorure de zinc fondu pulvérisé : 7 g

On distille ainsi 1 g de méthyl-2 biphényle soit 12 % de la théorie.

Méthyl-2 biphényle

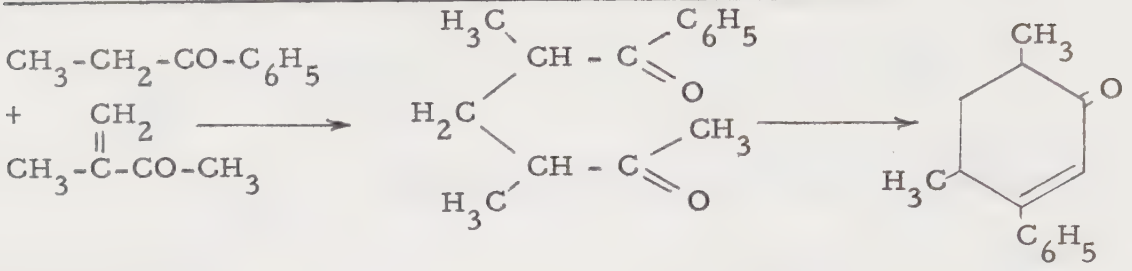
Liquide, Eb_{12} = 122-125° ; n_D^{25} = 1,5808 ; d_4^{25} = 1,006.

R.M. Calc. 55,03 ; Tr. 55,71.

Analyse : $C_{13}H_{12}$, Calc. % : C 92,81 H 7,19
Tr. 92,21 7,28.

2° - Condensation avec la méthyl-3 butène-3 one-2

Condensation propiophénone - méthyl-3 butène-3 one-2



Diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Propiophénone : 134 g (1 mole)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 21 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 10 ml

La température s'élève de 25° à 70° après addition du catalyseur, puis se stabilise à 95° lors du reflux.

Le traitement habituel permet d'isoler 31,5 g de diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1, soit 63 % de la théorie.

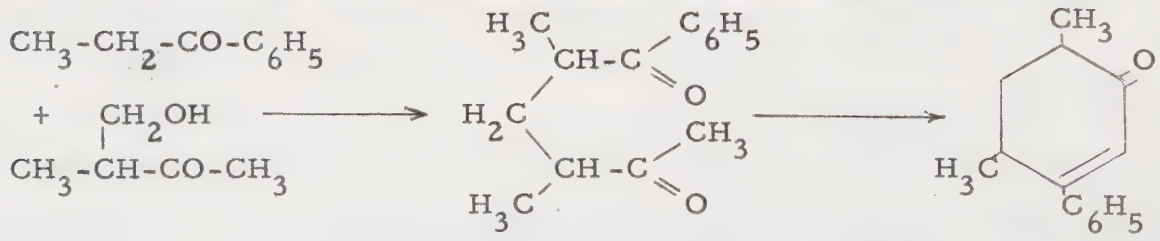
Diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs, Eb_1 = 134° ; Eb_{19} = 182-190° ; F = 50° (méthanol).

Analyse : $C_{14}H_{16}O$, Calc. % : C 83,96 H 8,05
Tr. 83,89 8,02..

Oxime - F = 130° (eau - alcool).
Analyse : $C_{14}H_{17}ON$, Calc. % : N 6,51 ; Tr. 6,36.

Condensation propiophénone - hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2



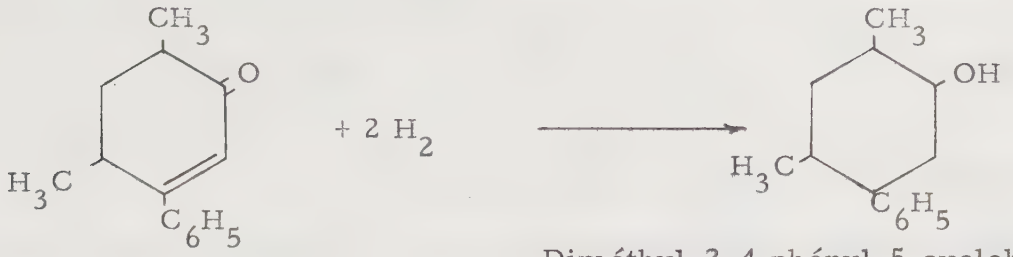
Diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Propiophénone : 134 g (1 mole)
Hydroxy-4 méthyl-3 butanone-2 : 25,5 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 10 ml

La température s'élève de 25°à 31° après addition du catalyseur, et on chauffe ensuite 30 mn à reflux.

Le traitement habituel permet de récupérer 97,5 g de propiophénone et d'isoler 17 g de diméthyl-4, 6 cyclohexène-2 one-1, soit 34 % de la théorie.

Hydrogénation de la diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1



Diméthyl-2, 4 phényl-5 cyclohexanol-1

Réactifs - Diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 : 68 g (0,34 mole)
Nickel Raney : 16 g
Alcool à 95° G. L. : 300 ml

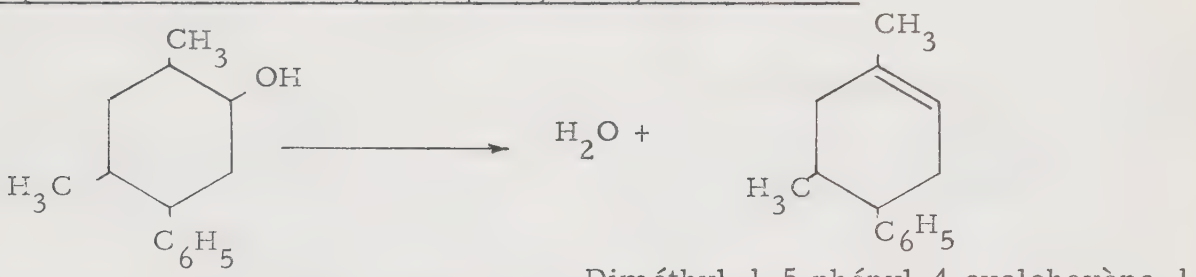
Après filtration du nickel Raney et élimination de l'alcool, on distille 54 g de diméthyl-2, 4 phényl-5 cyclohexanol-1, soit 70 % de la théorie.

Diméthyl-2, 4 phényl-5 cyclohexanol-1

Liquide très visqueux, odeur rosée ; $Eb_1 = 127°$; $Eb_{11} = 161°$; $n_D^{25} = 1,5310$.

Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. 81,93 9,58.

Déshydratation du diméthyl-2, 4 phényl-5 cyclohexanol-1



Diméthyl-1, 5 phényl-4 cyclohexène-1

Réactifs - Diméthyl-2, 4 phényl-5 cyclohexanol-1 : 54 g (0,26 mole)
Acide phosphorique : 220 ml
Anhydride phosphorique : 54 g

Le cyclohexanol et 108 ml d'acide phosphorique sont agités pendant 1 heure. On ajoute ensuite le mélange de 54 g d'anhydride phosphorique et de 112 ml d'acide phosphorique et on chauffe au bain marie bouillant pendant 2 h 30.

Le traitement habituel permet d'isoler 40 g de diméthyl-1, 5 phényl-4 cyclohexène-1, soit 81 % de la théorie.

Diméthyl-1,5 phényl-4 cyclohexène-1

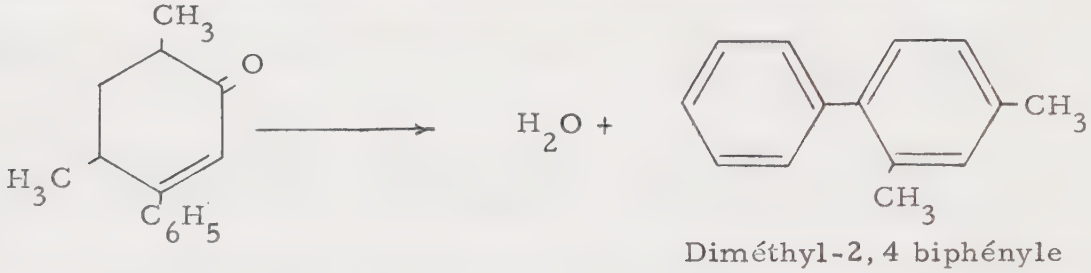
Liquide, $Eb_{11} = 118°$; $n_D^{25} = 1,5325$; $d_4^{25} = 0,960$.

R.M. Calc. 60,58 ; Tr. 60,18.

Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90,26 H 9,74
Tr. 90,08 9,90.

Nous n'avons pas réussi à déshydrogéner ce composé en diméthyl-2,4 biphényle sous l'action du soufre.

Déshydratation de la diméthyl-4,6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1



Diméthyl-2,4 biphényle

Réactifs - Diméthyl-4,6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 : 13 g (0,07 mole)
Chlorure de zinc anhydre pulvérisé : 5 g (0,14 mole)

On distille 2,5 g de diméthyl-2,4 biphényle soit 20 % de la théorie.

Diméthyl-2,4 biphényle

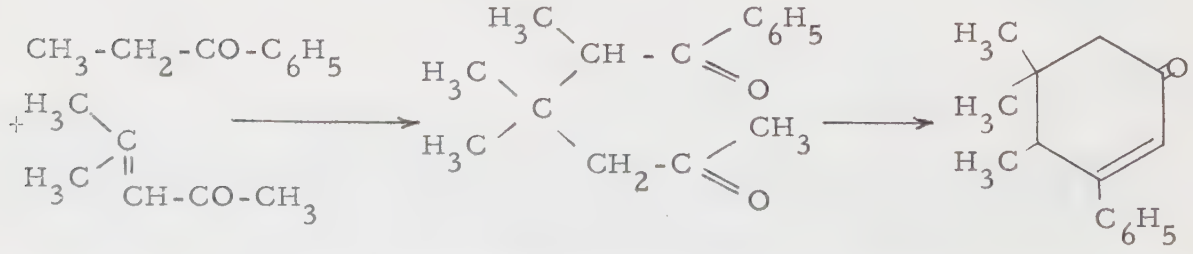
Liquide, $Eb_{12} = 145°$; Eb = 262-265° ; $n_D^{25} = 1,5780$; $d_4^{25} = 0,991$.

R.M. Calc. 59,65 ; Tr. 61,02.

Analyse : $C_{14}H_{14}$, Calc. % : C 92,26 H 7,74
Tr. 92,27 7,87.

Spectre I.R. N° 7 page 137.

3° - Condensation avec l'oxyde de mésityle



Phényl-3 triméthyl-4,5,5 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Propiophénone : 134 g (1 mole)
Oxyde de mésityle : 24,5 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3N : 10 ml

La température s'élève de 25° à 27° après addition du catalyseur, puis elle se stabilise à 93° lors du reflux.

Le traitement habituel permet d'isoler 12 g de phényl-3 triméthyl-4,5,5 cyclohexène-2 one-1, soit 20 % de la théorie.

Phényl-3 triméthyl-4,5,5 cyclohexène-2 one-1

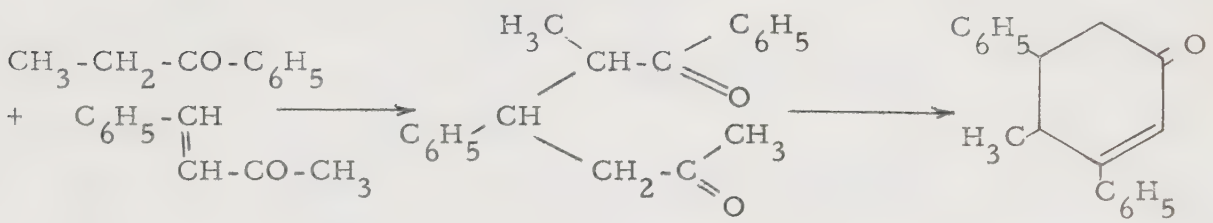
Liquide, $Eb_{0,1} = 125\text{-}127°$; $Eb_1 = 143°$; $n_D^{25} = 1,5657$; $d_4^{25} = 1,031$.
R.M. Calc. 65,59 ; Tr. 67,77

Analyse : $C_{15}H_{18}O$, Calc. % : C 84,07 H 8,47
Tr. 84,20 8,41

Semicarbazone - F = 211° (éthanol).

Analyse : $C_{16}H_{21}ON_3$, Calc. % : N 15,49 ; Tr. 15,43.

4° - Condensation avec la phényl-4 butène-3 one-2



Diphényl-3,5 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Propiophénone : 134 g (1 mole)
Phényl-4 butène-3 one-2 : 36,5 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3N : 10 ml

Après l'addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 65°, puis se stabilise à 92° lors du reflux.

Le traitement habituel permet d'isoler 20 g de diphényl-3,5 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1, soit 30 % de la théorie.

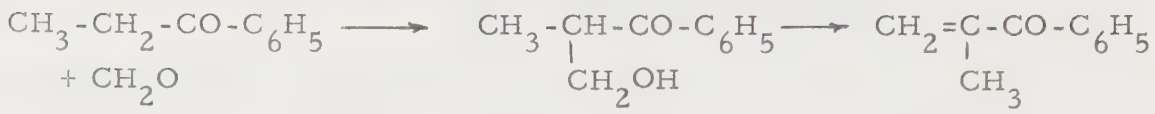
Diphényl-3,5 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs, $Eb_{0,01} = 176°$; F = 120° (méthanol).

Analyse : $C_{19}H_{18}O$, Calc. % : C 86,98 H 6,92
Tr. 86,24 6,91.

5° - Action du formol sur la propiophénone

1° - Préparation du méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1



Méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1

Réactifs - Propiophénone : 100 g (0,75 mole)
"Trioxyméthylène" : 15 g (0,5 mole)
Potasse méthanolique : 3,3 ml
Alcool à 95° G. L. : 150 ml

On agite les réactifs pendant 5 h 30.

Après neutralisation, on reprend à l'éther puis on ajoute 200 ml d'ea On décante, lave abondamment à l'eau et les extraits éthérés sont séchés sur sulfate.

Après élimination de l'éther, on distille sur iode la méthyl-2 phényl-propène-2 one-1;

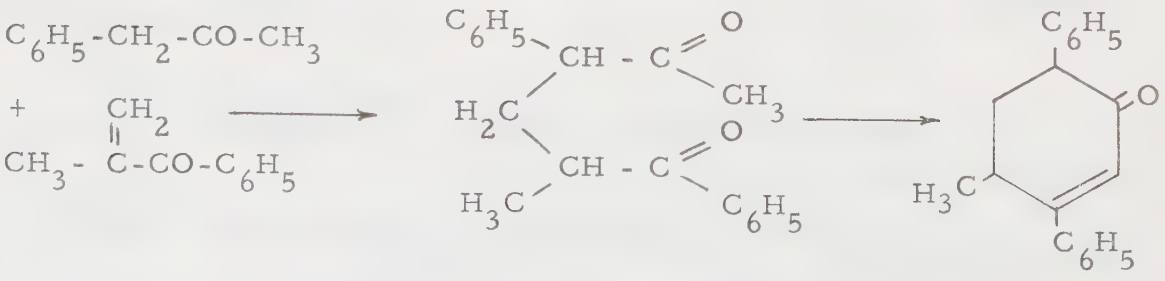
Méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1

Liquide ; $Eb_{13} = 97°$; $n_D^{25} = 1,5307$; $d_4^{25} = 1,003$.

R. M. Calc. 44,51 ; Tr. 45,07.

Analyse : $C_{10}H_{10}O$, Calc. % : C 82,16 H 6,90
Tr. 82,07 7,07.

Condensation méthylbenzylcétone - méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1



Diphényl-3, 6 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Méthylbenzylcétone : 11 g (0,08 mole)
Méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1 : 6 g (0,04 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 10 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 20° à 45°. On abandonne et après 1/2 h le mélange se trouble et se sépare en deux couches.

On neutralise, extrait à l'éther, lave à l'eau. Les extraits éthérés sont séchés sur sulfate de sodium.

Après élimination de l'éther et de la méthylbenzylcétone en excès, on ajoute 20 ml de méthanol ce qui permet de séparer 4,5 g de diphényl-3,6 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1, soit 42 % de la théorie.

Diphényl-3,6 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1

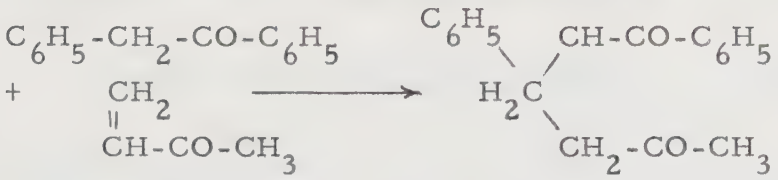
Cristaux blancs ; F = 112° (méthanol).

Analyse : $C_{19}H_{18}O$,	Calc. % :	C	86,98	H	6,92
	Tr.		86,80		6,99.

V - PHENYLBENZYLCETONE

1° - Condensation avec la butène-3 one-2

Condensation phénylbenzylcétone - butène-3 one-2



Diphényl-1, 2 hexanedione-1, 5

Réactifs - Phénylbenzylcétone : 49 g (0, 25 mole)
Butène-3 one-2 : 17, 5 g (0, 25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 6 ml

On chauffe la phénylbenzylcétone et la butène-3 one-2 afin d'homogénéiser le mélange. Après addition du catalyseur, la température s'élève de 40° à 92° et se stabilise à 87° pendant les 30 minutes de reflux.

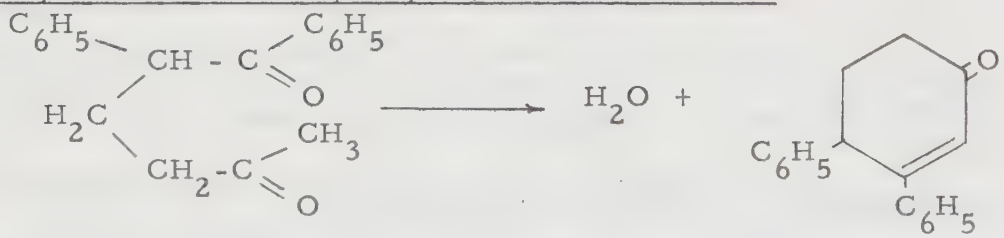
Après refroidissement, on reprend à l'éther. On filtre 45, 5 g de diphényl-1, 2 hexanedione-1, 5 insoluble dans l'éther, ce qui représente 71 % de rendement.

Diphényl-1, 2 hexanedione-1, 5

Cristaux blancs, F = 170° (acétate d'éthyle)

Analyse : $C_{18}H_{18}O_2$, Calc. % : C 81, 17 H 6,81
Tr. 81, 35 6, 93.

Cyclodéshydratation de la diphényl-1, 2 hexanedione-1, 5



Diphényl-3, 4 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Diphényl-1, 2 hexanedione-1, 5 : 10 g (0, 04 mole)
Méthanol : 100 ml
Acide chlorhydrique gazeux : saturation.

A l'ébullition, la dicétone n'est pas entièrement soluble, mais au fur et à mesure que la solution se sature en acide chlorhydrique gazeux, le précipité

disparaît. Au bout d'un quart d'heure, tout est solubilisé et la solution est brun-rouge.

On extrait à l'éther, lave à l'eau. Les extraits éthérés sont séchés sur sulfate de sodium.

Après évaporation de l'éther, on obtient 6,5 g de diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1, soit 70 % de la théorie.

Diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1

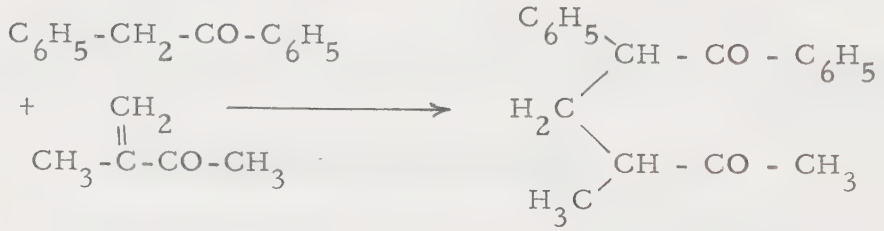
Cristaux blancs, F = 99° (méthanol).

Analyse : $C_{18}H_{16}O$, Calc. % : C 87,06 H 6,50
Tr. 86,93 6,41.

En accord avec les constantes du produit préparé par DODDS, HUANG, LAWSON et ROBINSON (48).

2° - Condensation avec la méthyl-3 butène-3 one-2

Condensation phénylbenzylcétone - méthyl-3 butène-3 one-2



Diphényl-1,2 méthyl-4 hexanedione-1,5

Réactifs - Phénylbenzylcétone : 49 g (0,25 mole)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 21 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 1 ml

On est obligé de chauffer à 45° pour dissoudre les réactifs. Après addition du catalyseur, la température s'élève de 45° à 116° et l'on ne peut chauffer à reflux, le mélange se prenant en masse.

En reprenant à l'éther, on sépare 10 g de diphényl-1,2 méthyl-4 hexanedione-1,5, soit 15 % de la théorie.

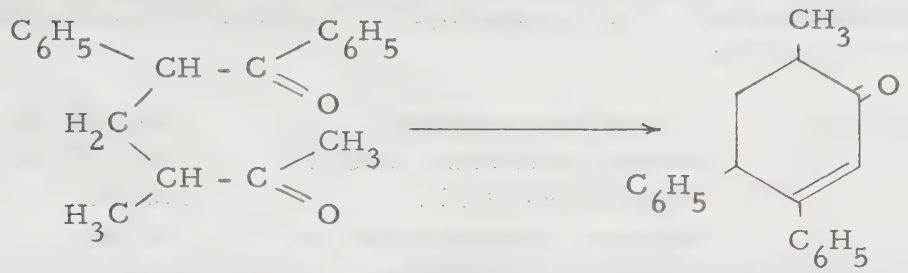
Diphényl-1,2 méthyl-4 hexanedione-1,5

Cristaux blancs, F = 176° (méthanol).

Analyse : $C_{19}H_{20}O_2$, Calc. % : C 81,39 H 7,19
Tr. 81,68 7,41.

Spectre I.R. : N° 13 page 140.

Cyclodéshydratation de la diphényl-1, 2 méthyl-4 hexanedione-1, 5



Diphényl-3, 4 méthyl-6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Diphényl-1, 2 méthyl-4 hexanedione-1, 5 : 2 g
Méthanol : 20 ml
Acide chlorhydrique gazeux : saturation

On sature la solution chaude de dicétone avec de l'acide chlorhydrique gazeux sec.

Après un quart d'heure, on traite par l'eau et on reprend par l'éther. Les extraits éthérés sont lavés à l'eau puis séchés par le sulfate de sodium.

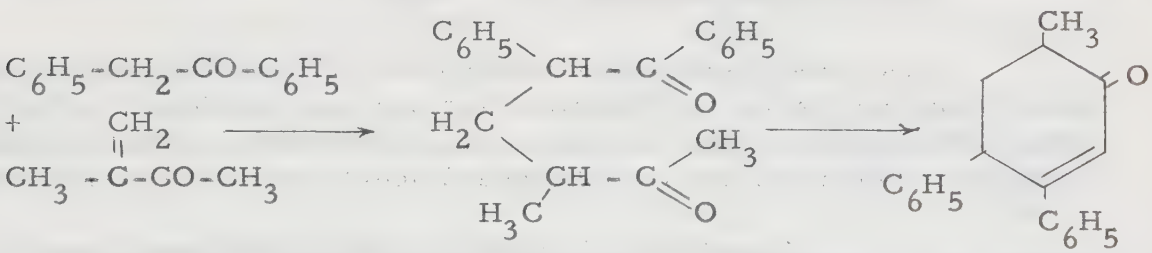
Après évaporation de l'éther, on sépare 1, 3 g de diphényl-3, 4 méthyl-cyclohexène-2 one-1, soit 70 % de la théorie.

Diphényl-3, 4 méthyl-6 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs, F = 78° (méthanol).

Analyse : $C_{19}H_{18}O$, Calc. % : C 86, 98 H 6, 92
Tr. 86, 61 6, 99.

Condensation phénylbenzylcétone - méthyl-3 butène-3 one-2 dans l'alcool



Diphényl-3, 4 méthyl-6 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - 1° - Phénylbenzylcétone : 49 g (0, 25 mole)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 21 g (0, 25 mole)
Sodium : 5, 75 g (0, 25 mole)
Méthanol : 325 ml

On prépare le méthylate de sodium et on l'ajoute à la solution de phénylbenzylcétone et de méthyl-3 butène-3 one-2 dans 200 ml de méthanol. La température s'élève de 20° à 40°, on abandonne pendant 24 h.

Après neutralisation par l'acide chlorhydrique concentré, on sépare par refroidissement 33 g de diphényl-3,4 méthyl-6 cyclohexène-2 one-1, soit 50 % de la théorie.

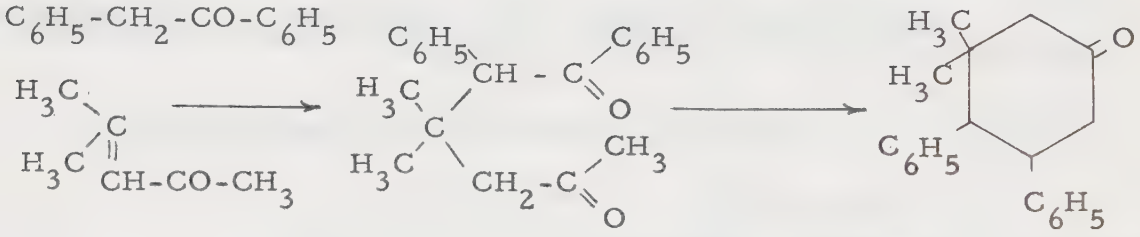
Réactifs - 2° - Phénylbenzylcétone : 49 g (0,25 mole)
Méthyl-3 butène-3 one-2 : 21 g (0,25 mole)
Alcool à 95° G.L. :150 ml
Potasse méthanolique 3 N : 15 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 25° à 53° et on chauffe à reflux 1/2 heure.

On ajoute ensuite 100 ml d'alcool et, par refroidissement et évaporation successifs de l'alcool, on sépare 27 g de diphényl-3,4 méthyl-6 cyclohexène-one-1, soit 43 % de la théorie.

3° - Condensation avec l'oxyde de mésityle

Condensation phénylbenzylcétone - oxyde de mésityle



Diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one

Réactifs - Phénylbenzylcétone : 49 g (0,25 mole)
Oxyde de mésityle : 24,5 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3N : 3 ml

Les trois réactifs sont mélangés à 38° afin de maintenir la phénylbenzylcétone en fusion. La réaction n'est pas exothermique. Après 1/2 heure de reflux, et refroidissement, on ajoute un peu d'éther qui permet d'isoler 17 g de diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1, soit 28 % de la théorie.

Diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1

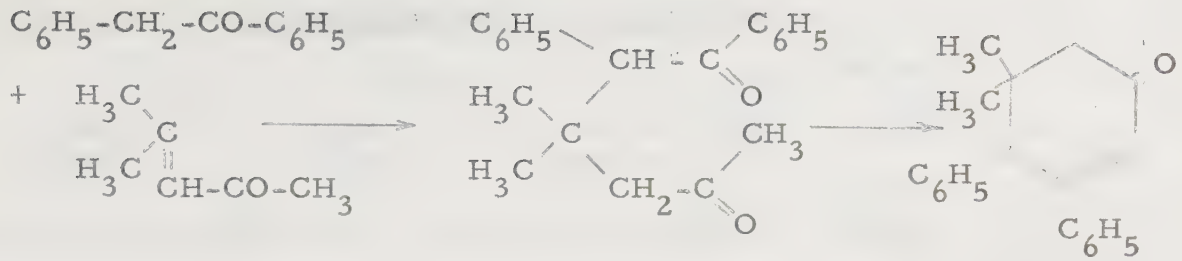
Cristaux blancs, F = 128° (méthanol).

Analyse : $C_{20}H_{20}O$, Calc. % : C 86,92 H 7,29
Tr. 86,60 7,32.

en accord avec les constantes du produit décrit par IONESCU et POPESCU (49).

Condensation selon la méthode de IONESCU et POPESCU (49)

Nous avons répété l'expérience de IONESCU et POPESCU qui leur permettait d'atteindre la dicétone, mais nous n'avons isolé que la diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1 :



Diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Phénylbenzylcétone : 49 g (0,25 mole)
Oxyde de mésityle : 24,5 g (0,25 mole)
Sodium : 5,6 g (0,25 mole)
Alcool absolu 120 + 200 : 320 ml

A la solution froide de phénylbenzylcétone et d'oxyde de mésityle dans 200 ml d'alcool absolu, on ajoute la solution alcoolique froide d'éthylate de sodium. La température s'élève de 10° à 35°.

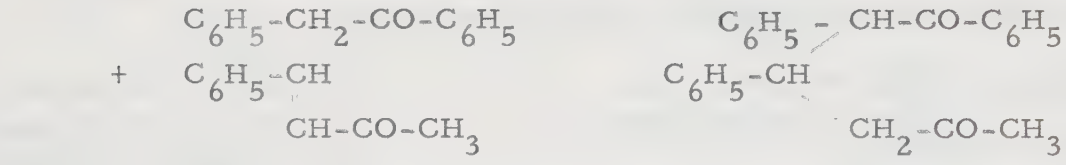
On abandonne à température ambiante pendant 24 h. On ajoute alors 600 ml d'eau et filtre le précipité formé.

On obtient ainsi 65 g de diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1, soit 93 % de la théorie.

IONESCU et POPESCU obtenaient 50 % de diméthyl-5,5 diphényl-3,4 cyclohexène-2 one-1 et 2,5 % de diméthyl-3,3 diphényl-1,2 hexanedione-1,5.

4° - Condensation avec la phényl-4 butène-3 one-2

Condensation phénylbenzylcétone - phényl-4 butène-3 one-2



Triphényl-1,2,3 hexanedione-1,5

Réactifs - Phénylbenzylcétone : 49 g (0,25 mole)
Phényl-4 butène-3 one-2 : 36,5 g (0,25 mole)
Potasse méthanolique 3 N : 5 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 45° à 100°, et le mélange se prend en masse.

On reprend par l'éther ce qui permet d'isoler 30 g de triphényl-1,2,3 hexanedione-1,5, soit 35 % de la théorie.

Triphényl-1,2,3 hexanedione-1,5

Cristaux blancs ; F = 177° (benzène).

Analyse : $C_{14}H_{22}O$, Calc. % : C 84,18 H 6,48
Tr. 84,21 6,50

IONESCU et POPESCU (49) pour le même composé indiquent : F = 209-211°.

Condensation en solution dans l'alcool

Réactifs - Phénylbenzylcétone : 49 g (0,25 mole)
Phényl-4 butène-3 one-2 : 36,5 g (0,25 mole)
Alcool à 95° G.L. : 200 ml
Potasse méthanolique 3N : 25 ml

Après addition du catalyseur, la température s'élève de 22° à 45° et le contenu du ballon se prend en masse.

On filtre 77,5 g de triphényl-1,2,3 hexanedione-1,5 soit 90 % de la théorie.

Condensation en solution dans le benzène

Réactifs - Phénylbenzylcétone : 49 g (0,25 mole)
Phényl-4 butène-3 one-2 : 36,5 g (0,25 mole)
Benzène : 300 ml
Potasse méthanolique 3 N : 4 ml

La température s'élève de 20° à 30° et 27,5 g de triphényl-1,2,3 hexanedione-1,5, soit 43 % de la théorie, précipitent.

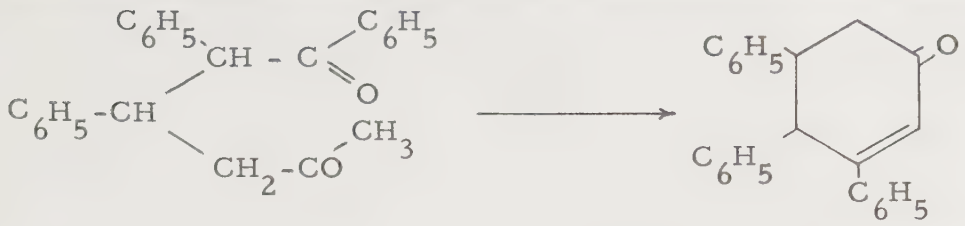
Condensation par la méthode Ionescu-Popescu

Réactifs - Phénylbenzylcétone : 49 g (0,25 mole)
Phényl-4 butène-3 one-2 : 36,5 g (0,25 mole)
Sodium : 5,75 g (0,25 mole)
Alcool absolu 200 + 125 : 325 ml

La température s'élève de 2° à 20° lors de l'addition de la solution d'éthylate de sodium et le contenu du ballon se prend en masse.

On filtre 85 g de triphényl-1,2,3 hexanedione-1,5 soit pratiquement 100 % de la théorie.

Cyclodéshydratation de la triphényl-1, 2, 3 hexanedione-1, 5 en milieu acide



Triphényl-3, 4, 5 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Triphényl-1, 2, 3 hexanedione-1, 5 : 20 g
Méthanol : 200 ml
Acide chlorhydrique gazeux : saturation

On fait passer l'acide chlorhydrique gazeux dans la solution méthanolique chaude de dicétone jusqu'à complète dissolution du précipité.

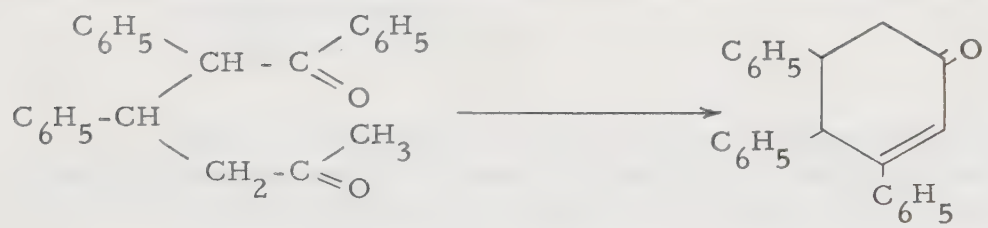
Après refroidissement, on sépare 13 g de triphényl-3, 4, 5 cyclohexène-one-1, soit 69 % de la théorie.

Triphényl-3, 4, 5 cyclohexène-2 one-1

Cristaux blancs, F = 188° (benzène)

Analyse : $C_{24}H_{20}O$, Calc. % : C 88, 85 H 6, 21
Tr. 88, 67 6, 27.

Cyclodéshydratation de la triphényl-1, 2, 3 hexanedione-1, 5 en milieu basique



Triphényl-3, 4, 5 cyclohexène-2 one-1

Réactifs - Triphényl-1, 2, 3 hexanedione-1, 5 : 18 g
Méthanol : 300 ml
Potasse méthanolique 3N : 30 ml

On fait bouillir à reflux pendant 1 h 30. Le précipité se dissout complètement au bout d'une heure.

Après refroidissement, on filtre 15 g de triphényl-3, 4, 5 cyclohexène-2 one-1, soit 63 % de la théorie.

IONESCU et POPESCU (49) de même que CORNUBERT et Coll. (50) indiquent pour la triphényl-1, 2, 3 cyclohexène-2 one-1 un point de fusion de 139-140° alors que KNOEVENAGEL et VIETH (41) signalent deux isomères de point de fusion respectifs : 186 et 138°.

CONCLUSION

Nous avons étudié la réaction de Michaël en utilisant les accepteurs suivants :

- butène-3 one-2
- méthyl-3 butène-3 one-2
- pentène-3 one-2
- oxyde de mésityle
- phényl-4 butène-3 one-2

que nous avons condensés avec les cétones saturées suivantes :

- méthyléthylcétone
- méthylbenzylcétone
- propiophénone
- phénylbenzylcétone.

Dans la majorité des cas, la réaction nous a conduit à une cyclohexènone substituée dont nous avons déterminé la structure lorsqu'il y a deux possibilités de cyclodéshydratation (méthyléthylcétone et méthylbenzylcétone).

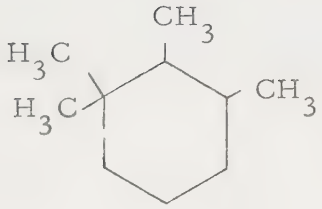
D'après les résultats que nous avons obtenus, il semblerait que le mécanisme généralement admis pour la réaction de Michaël n'explique pas que les substituants de la δ -dicétone, qui doit être théoriquement un intermédiaire de la réaction, n'interviennent pas pour orienter la cyclodéshydratation.

Nous n'avons pu, faute d'éléments, trouver une explication entièrement satisfaisante, puisque les condensations avec l'acétone, semble contredire tous les autres résultats.

Il semblerait intéressant de continuer les essais avec des composés devant conduire à des heptanediones-1,5 pour confirmer ou infirmer les résultats obtenus.

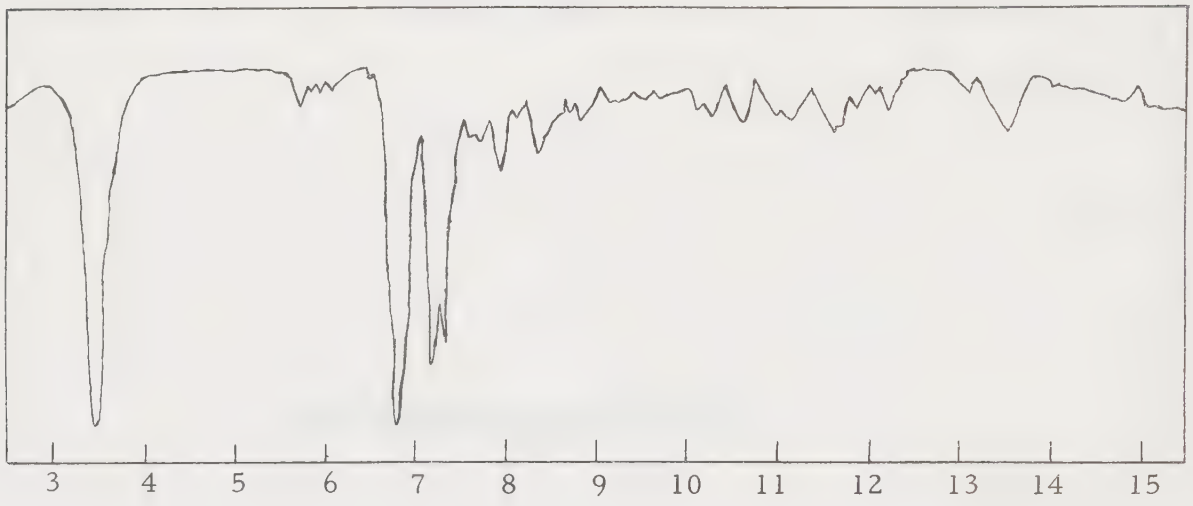
D'autre part, si l'on compare les rendements des différentes condensations, les hydrogènes mobiles du groupement méthylène en "α" de la fonction cétone ont une activité de plus en plus forte de la méthyléthylcétone à la méthylbenzylcétone en passant par la propiophénone, ce qui est en accord avec les données de la littérature.

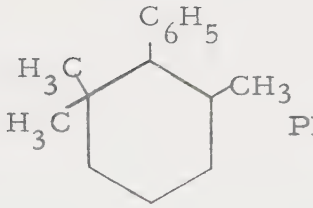
SPECTRES INFRAROUGES



Tétraméthyl-1, 1, 2, 3 cyclohexane

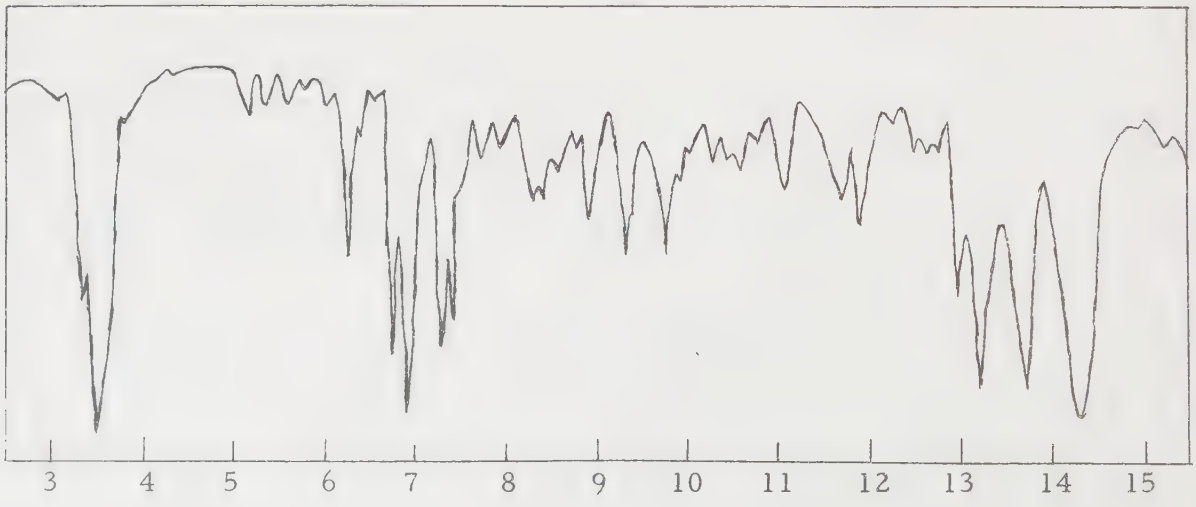
Spectre N° 1 (pur)

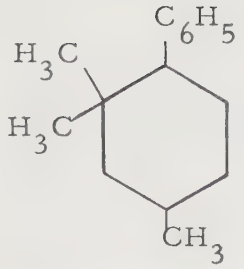




Phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexane

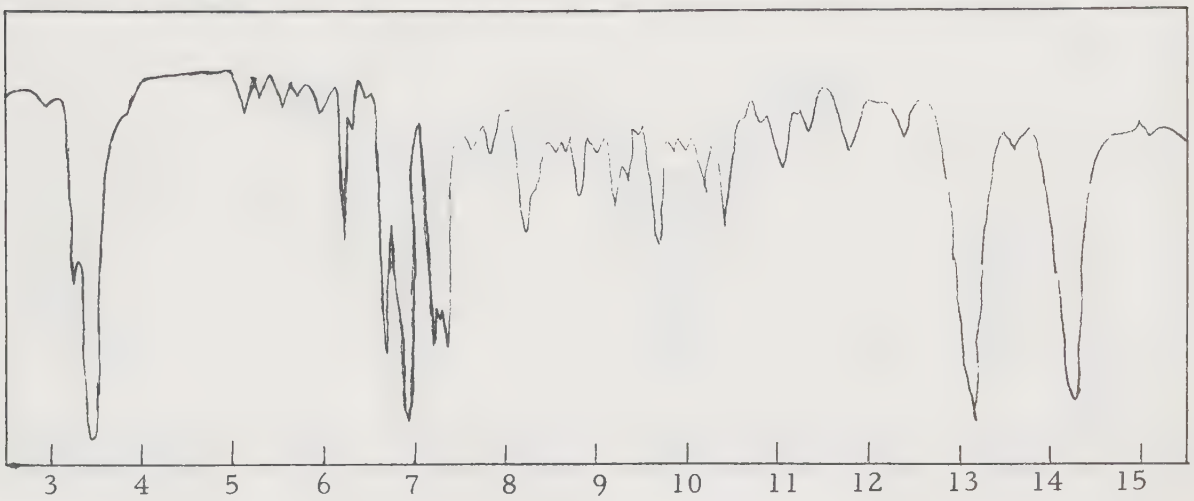
Spectre N° 2 (pur)

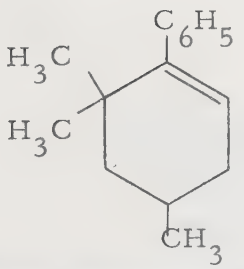




Phényl-1 triméthyl-2, 2,4 cyclohexane

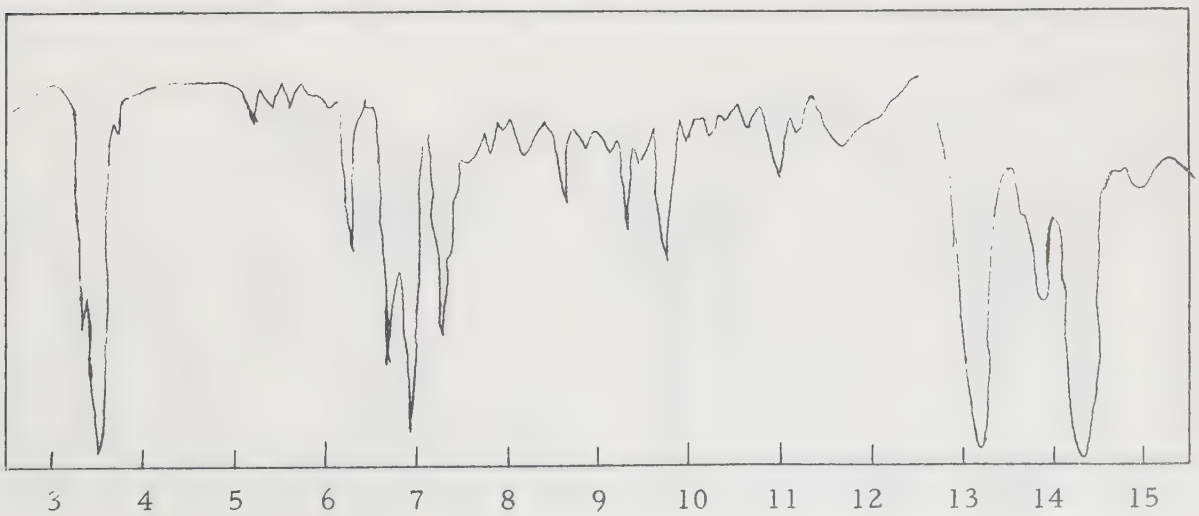
Spectre N° 3 (pur)

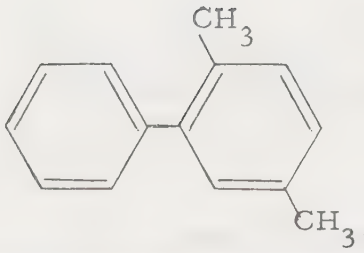




Phényl-1 triméthyl-4, 6, 6 cyclohexène-1

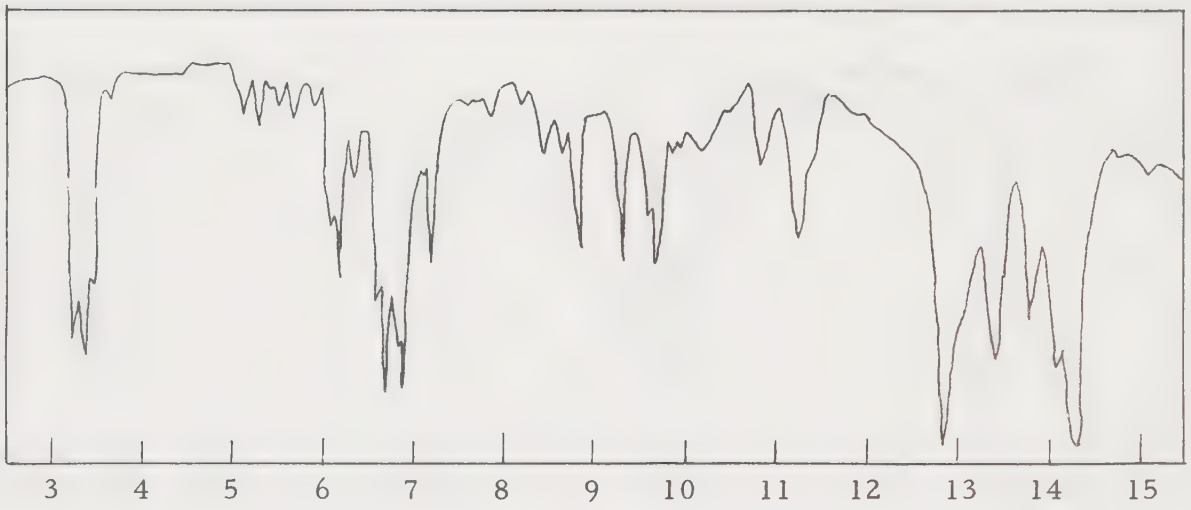
Spectre N° 4 (pur)

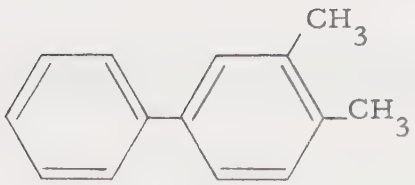




Diméthyl-2, 5 biphényle

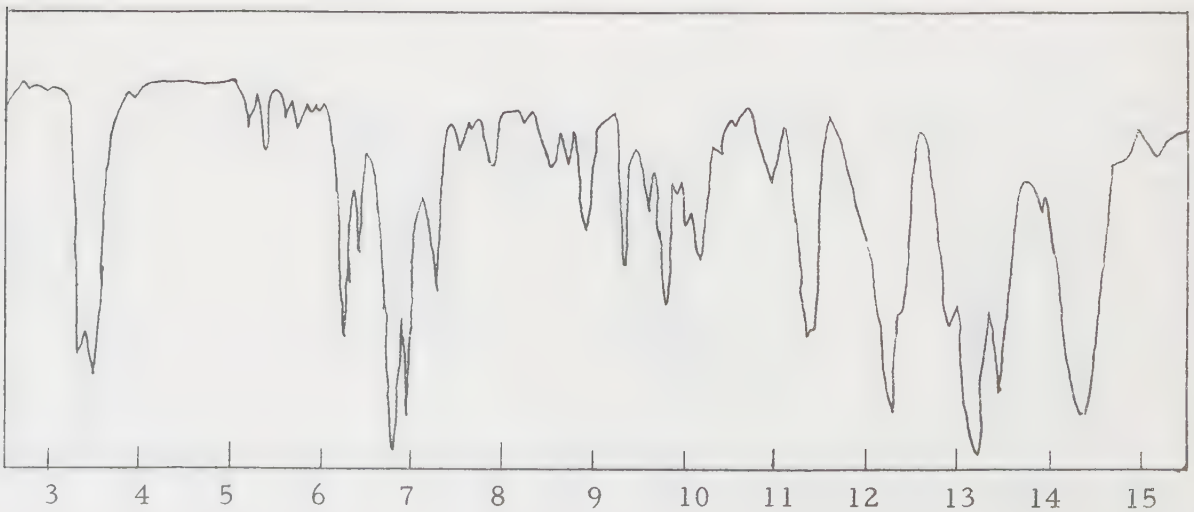
Spectre N° 5 (pur)

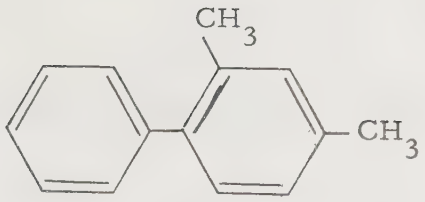




Diméthyl-3, 4 biphényle

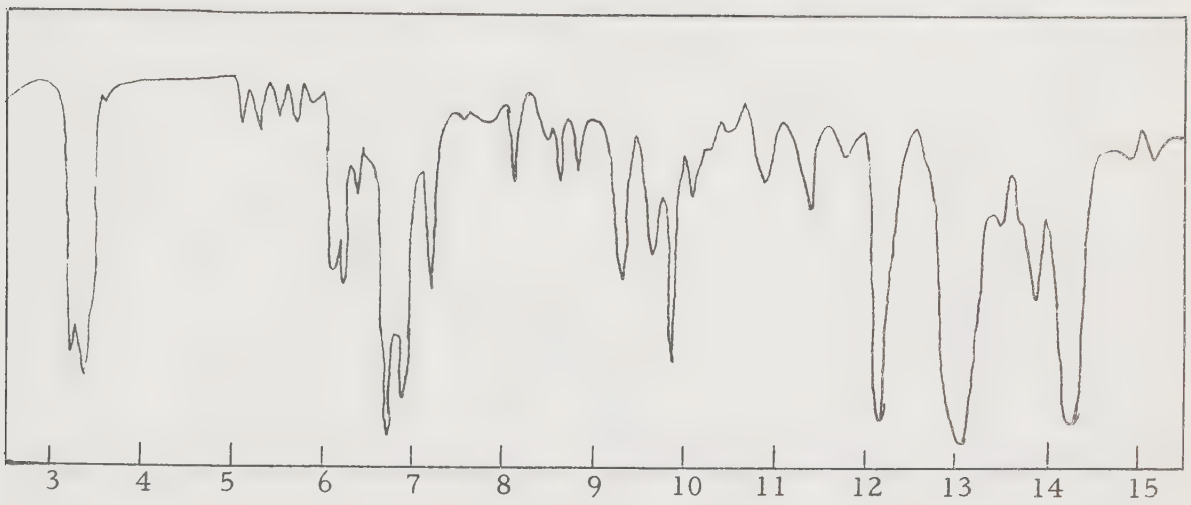
Spectre N° 6 (pur)





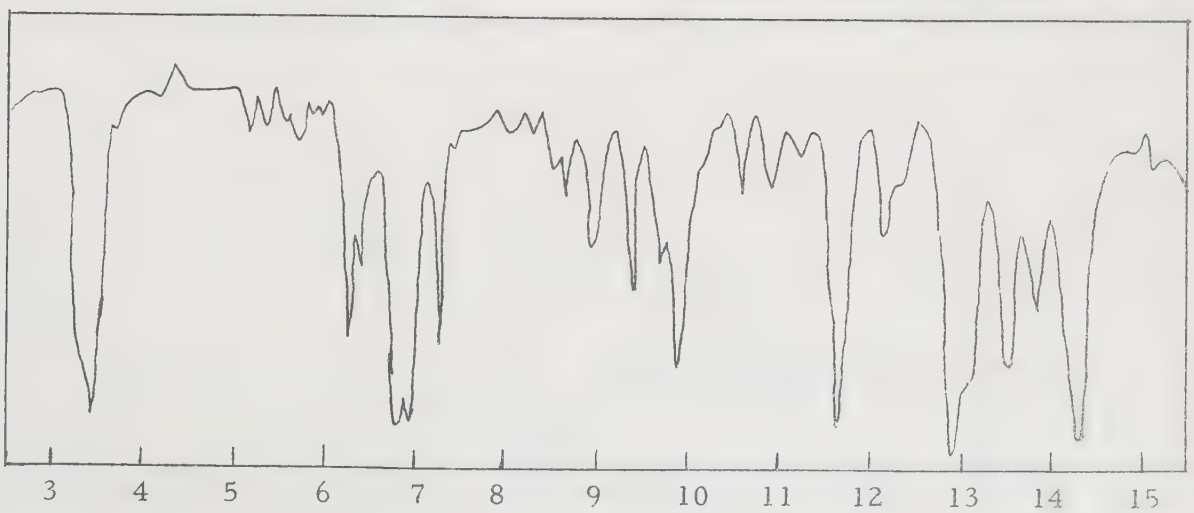
Diméthyl-2, 4, 6 phényle

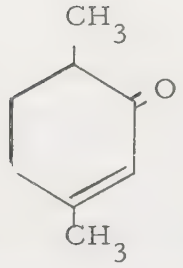
Spectre N° 7 (pur)



$C_{14}H_{14}$

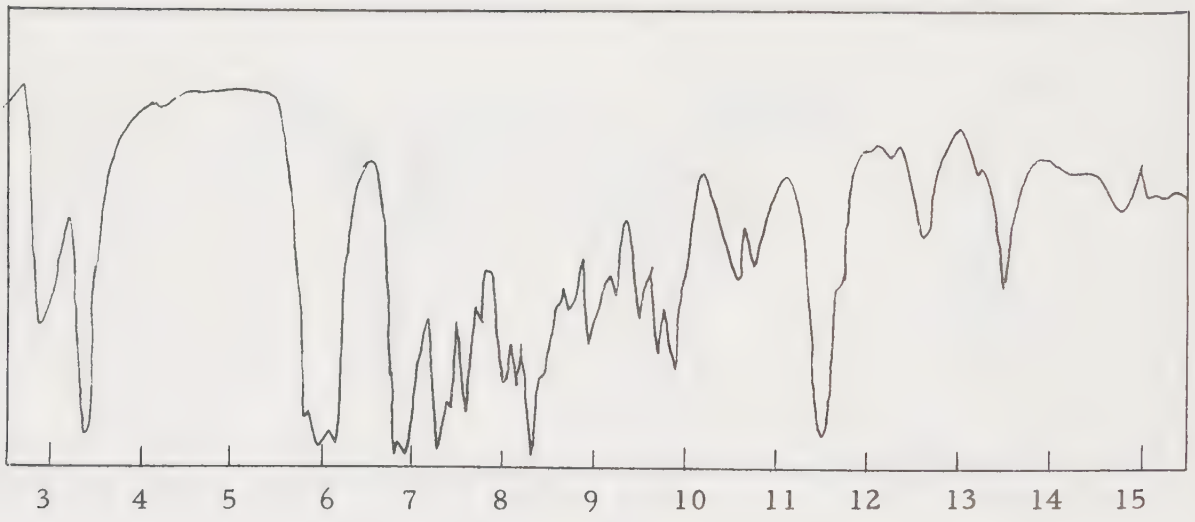
Spectre N° 8 (pur)

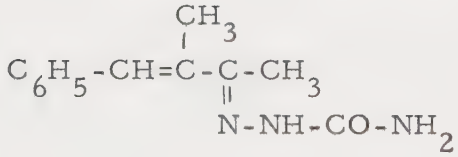




Diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1

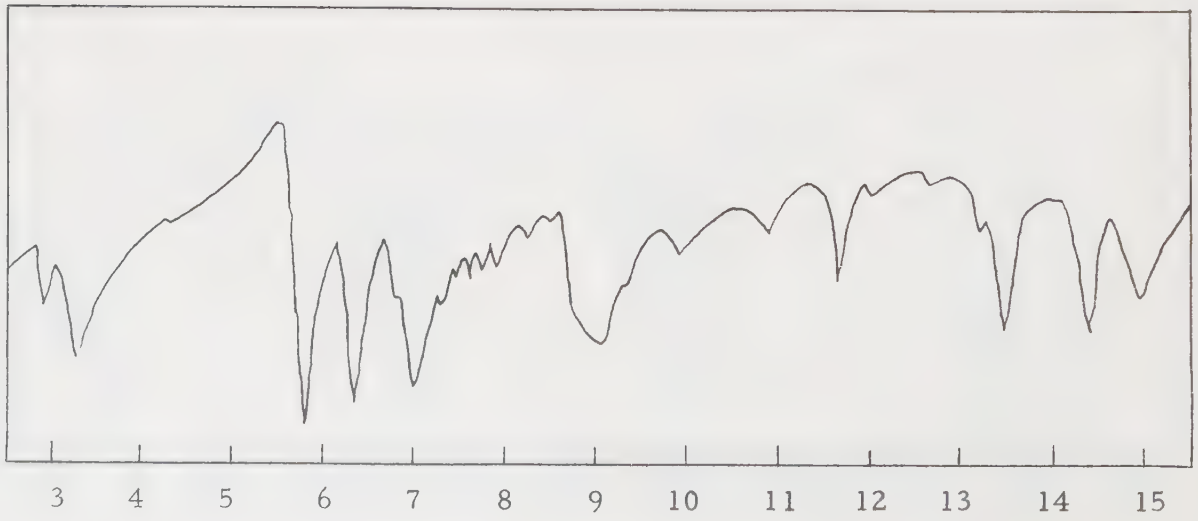
Spectre N° 9 (pur)

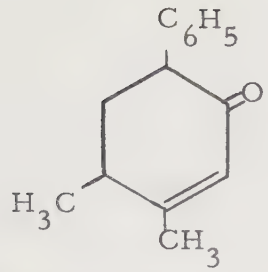




Semicarbazone de la méthyl-3 phényl-4 butène-3 one-1

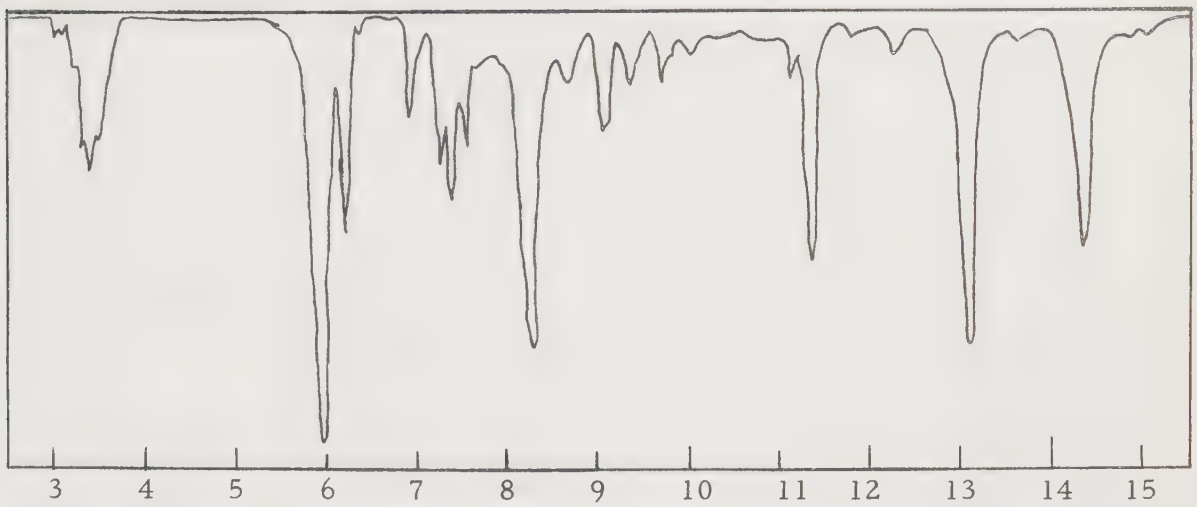
Spectre N° 10 (dans KBr)





Diméthyl-3, 4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1

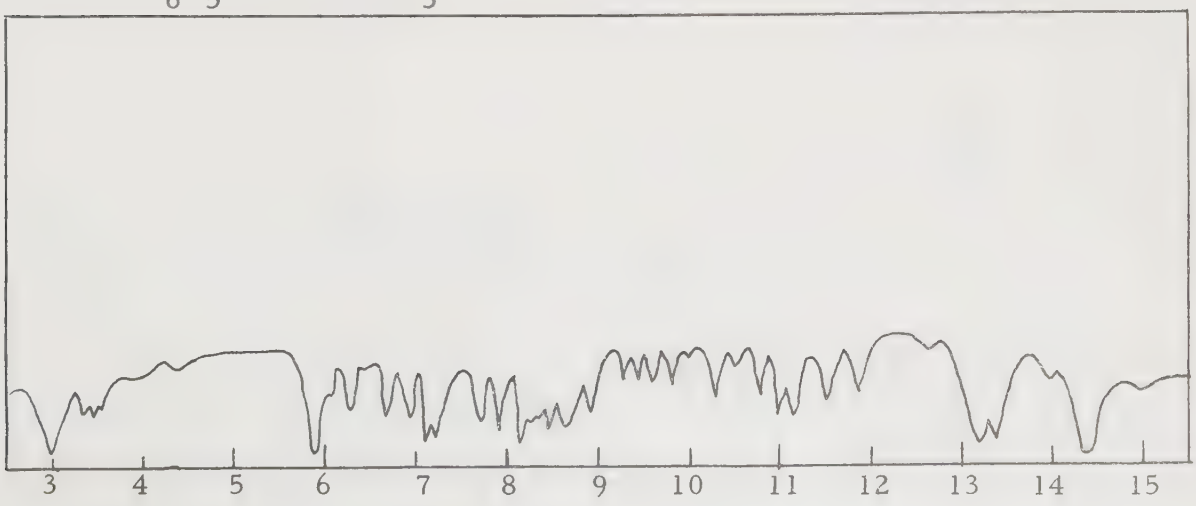
Spectre N° 11 (pur)

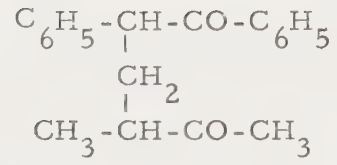


C_6H_5-CH-CO-CH_3
CH$_2$
C_6H_5-CH-CO-CH_3

Diphényl-3, 5 hexanedione-2, 6

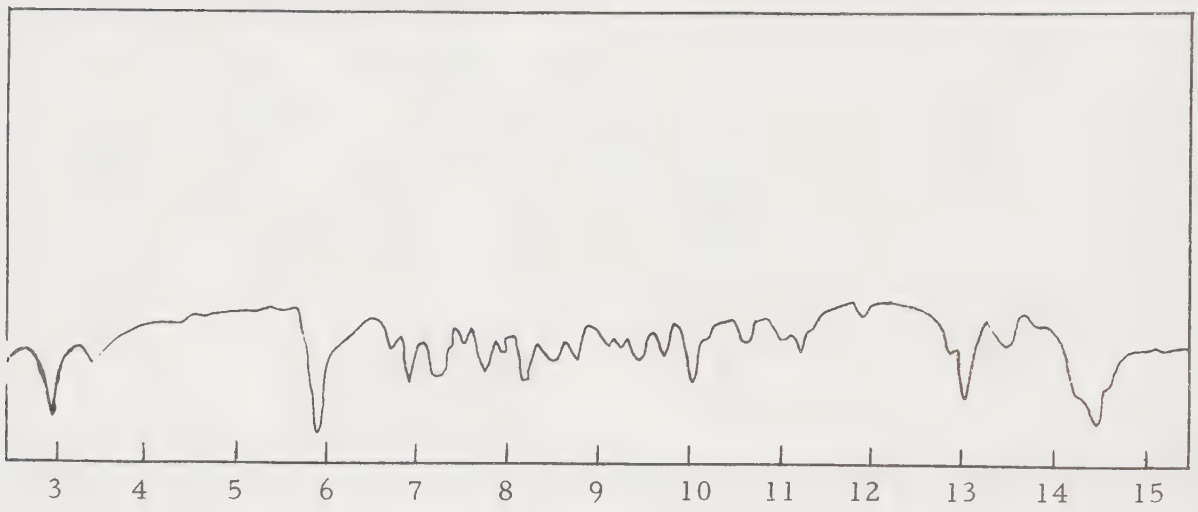
Spectre N° 12 (dans KBr)





Diphényl-1, 2 méthyl-4 hexanedione-1, 5

Spectre N° 13 (dans KBr)



LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX

Indices et densités sont pris à 25°

Les composés marqués * ont été partiellement décrits.

Formule	Noms
	CYCLOHEXANES
$C_{10}H_{20}$	Tétraméthyl-1, 1, 2, 5 cyclohexane (Spectre n°1)
$C_{15}H_{22}$	Phényl-2 triméthyl-1, 1, 5 cyclohexane (Spectre N° 2)
$C_{15}H_{22}$	Phényl-2 triméthyl-1, 1, 3 cyclohexane (Spectre N° 3)
	CYCLOHEXENES
$C_{10}H_{18}$	Tétraméthyl-1, 4, 6, 6 cyclohexène-1
$C_{10}H_{18}$	Tétraméthyl-1, 2, 3, 3 cyclohexène-1
$C_{13}H_{16}$	Méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1
$C_{13}H_{16}$	Méthyl-5 phényl-4 cyclohexène-1 ou Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-1
$C_{14}H_{18}$	Diméthyl-1, 4 phényl-6 cyclohexène-1
$C_{14}H_{18}$	Diméthyl-4, 5 phényl-1 cyclohexène-1
$C_{14}H_{18}$	Diméthyl-1, 5 phényl-4 cyclohexène-1
$C_{14}H_{18}$	Diméthyl-4, 6 phényl-1 cyclohexène-1
$C_{15}H_{20}$	Phényl-1 triméthyl-4, 6, 6 cyclohexène-1 (Spectre N°4)
$C_{15}H_{20}$	Phényl-2 triméthyl-1, 3, 3 cyclohexène-1
$C_{19}H_{20}$	Diphényl-1, 6 méthyl-4 cyclohexène-1
	HYDROCARBURES AROMATIQUES
$C_{13}H_{12}$	* Méthyl-2 biphényle
$C_{14}H_{14}$	* Diméthyl-2, 5 biphényle (Spectre N° 5)
$C_{14}H_{14}$	* Diméthyl-3, 4 biphényle (Spectre N° 6)
$C_{14}H_{14}$	* Diméthyl-2, 4 biphényle (Spectre n°7)
$C_{14}H_{14}$	non identifié (Spectre N° 8)
$C_{19}H_{16}$	Méthyl-4' o-terphényle

Eb	F	n_D	d_4^{25}	Page
74-75°/12,5		1,4451	0,803	70
125-127°/11,258°		1,5157	0,923	94
125-127°/13,252°		1,5235	0,936	101
66-67°/11		1,4511	0,816	69
53°/12		1,4585	0,843	72
104°/7 ; 128°/13		1,5430	0,961	83
116-117°/12,5		1,5385	0,958	116
131°5/17		1,5340	0,942	78
138°/15		1,5379	0,954	86
118°/11		1,5325	0,960	119
127°/14		1,5312	0,950	89
131°5/13		1,5251	0,936	92
123°/12		1,5387	0,950	96
142°/0,3		1,5789	1,027	108
122-125°/12		1,5808	1,006	116
103°/2 ; 146°/21		1,5782	0,987	78
161°/18	31°			86
141°/17 ; 262°		1,5767	0,985	90
150°/13		1,5760	0,995	93
145-151°/0,4	80°			108

Formules	Noms
	CYCLOHEXANOLS
$C_{10}H_{20}O$	Tétraméthyl-2, 3, 3, 5 cyclohexanol-1
$C_{10}H_{20}O$	Tétraméthyl-1, 2, 2, 6 cyclohexanol-1
$C_{13}H_{18}O$	Méthyl-5 phényl-2 cyclohexanol-1
$C_{13}H_{18}O$	Méthyl-4 phényl-3 cyclohexanol-1
$C_{14}H_{20}O$	Diméthyl-2, 5 phényl-3 cyclohexanol-1
$C_{14}H_{20}O$	Diméthyl-4, 5 phényl-2 cyclohexanol-1
$C_{14}H_{20}O$	Diméthyl-3, 5 phényl-2 cyclohexanol-1
$C_{14}H_{20}O$	Diméthyl-2, 4 phényl-4 cyclohexanol-1
$C_{15}H_{22}O$	Phényl-2 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanol-1
$C_{15}H_{22}O$	Phényl-1 triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanol-1
$C_{19}H_{22}O$	Diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1
$C_{19}H_{22}O$	Diphényl-2, 3 méthyl-5 cyclohexanol-1
$C_{19}H_{22}O$	Diphényl-2, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1
$C_{19}H_{22}O$	Diphényl-2, 4 méthyl-5 cyclohexanol-1
	CYCLOHEXANONES
$C_{10}H_{18}O$	Tétraméthyl-2, 3, 3, 5 cyclohexanone-1
$C_{11}H_{21}ON_3$	Semicarbazone
$C_{15}H_{20}O$	Phényl-2 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanone-1
$C_{15}H_{20}O$	Phényl-3 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexanone-1
$C_{16}H_{23}ON_3$	Semicarbazone
$C_{15}H_{20}O$	Phényl-5 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexanone-1
	CETONES ETHYLENIQUES
$C_{10}H_{10}O$	* Méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1
$C_8H_{12}O$	* Diméthyl-3, 6 cyclohexène-2 one-1 (Spectre N°9)
$C_9H_{15}ON_3$	Semicarbazone

Eb	F	n_D	d_4	Page
102-103°/11		1,4575	0,893	68
79°/13		1,4612	0,910	71
149°/10	56			82
161°/14				115
118-119°/0,8 ; 159°/13				79
165°/15		1,5340	1,026	85
157°/13		1,5275	1,002	89
127°/1 ; 161°/11		1,5310		118
161°/13	88-89°			92
152°/13		1,5330	1,012	95
210-215°/17	52°			106
168-172°/0,07	134°			107
183°/1	30°			111
195-196°/3	81-82°			112
102-104°/15		1,4547	0,890	70
	202°			
162°/12	40°			94
163°/13		1,5401	1,017	100
	255°			101
170-172°/13	82°			103
97°/13		1,5307	1,003	121
85°/12		1,4819	0,944	61
	210°			

Formules	Noms
$C_9H_{14}O$	Triméthyl-3, 5, 6 cyclohexène-2 one-1
$C_{10}H_{17}ON_3$	Semicarbazone
$C_{10}H_{16}O$	Tétraméthyl-3, 5, 5, 6 cyclohexène-2 one-1
$C_{11}H_{19}ON_3$	Semicarbazone
$C_{13}H_{14}O$	* Méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1
$C_{13}H_{15}ON$	Oxime
$C_{13}H_{14}O$	* Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1
$C_{14}H_{17}ON_3$	Semicarbazone
$C_{14}H_{16}O$	Diméthyl-3, 6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1
$C_{15}H_{19}ON_3$	Semicarbazone
$C_{14}H_{16}O$	Diméthyl-3, 4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 (Spectre N° 11)
$C_{14}H_{17}ON$	Oxime
$C_{14}H_{16}O$	Diméthyl-3, 5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1
$C_{14}H_{16}O$	Diméthyl-4, 6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1
$C_{14}H_{17}ON$	Oxime
$C_{15}H_{18}O$	Phényl-6 triméthyl-3, 5, 5 cyclohexène-2 one-1
$C_{15}H_{18}O$	Phényl-3 triméthyl-2, 4, 4 cyclohexène-2 one-1
$C_{16}H_{21}ON_3$	Semicarbazone
$C_{15}H_{18}O$	Phényl-3 triméthyl-4, 4, 6 cyclohexène-2 one-1
$C_{15}H_{18}O$	Phényl-3 triméthyl-4, 5, 5 cyclohexène-2 one-1
$C_{16}H_{21}ON_3$	Semicarbazone
$C_{19}H_{18}O$	Diphényl-5, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1
$C_{19}H_{18}O$	Diphényl-4, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1
$C_{19}H_{18}O$	Diphényl-4, 6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1
$C_{19}H_{18}O$	Diphényl-3, 5 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1
$C_{19}H_{18}O$	Diphényl-3, 6 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1
$C_{19}H_{18}O$	Diphényl-3, 4 méthyl-6 cyclohexène-2 one-1

Eb	F	n_D	d_4	Page
85-86°/4,5		1,4820	0,934	65
	146°			66
92°/3 ; 118°/13		1,5112	0,922	68
	175-176°			
130°/1 ; 174°/12	59°			81
	129°			82
182-189°/18	57°			114
	195°			
142°/1		1,5556	1,042	76
	210°			77
130-132°/1		1,5546	1,043	84
	119°			
178°/14,5	81°			88
134°/1 ; 182-190/19	50°			117
	130°			
127-130°/1	56-57°			91
159-160°/12		1,5483	1,023	99
	269-270°			
190-194°/24	78°5			102
125-127°/0,1 ;143°/1		1,5657	1,031	120
	211°			
	136°			105
	133°			110
	97°			111
176°/0,01	120°			120
	112°			122
	78°			125

Formules	Noms
	DICETONES
$C_{18}H_{18}O_2$	Diphényl-1, 2 hexanedione-1, 5
$C_{19}H_{20}O_2$	Diphényl-3, 5 heptanedione-2, 6 (Spectre n° 12)
$C_{19}H_{20}O_2$	Diphényl-1, 2 méthyl-4 hexanedione-1, 5 (Spectre n°13)
$C_{24}H_{22}O_2$	Triphényl-1, 2, 3 hexanedione-1, 5
	DIVERS
$C_{15}H_{22}O_7$	Méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1, 1, 1 pentène-3 one-2
$C_{15}H_{23}O_7Cl$	Chloro-4 méthyl-4 triéthoxycarbonyl-1, 1, 1 pentanone-2
$C_{10}H_{13}N$	* N-phénylimino-2 butane
$C_{19}H_{17}N$	Diméthyl-2, 6 diphényl-3, 5 pyridine
$C_{19}H_{18}O$	Non identifié
$C_{26}H_{26}O_2$	Non identifié

Eb	F	n_D	d_4	Page
	170°			123
	177°			110
	176°			124
	177°			128
143-144°/0,5		1,4612	1,105	74
137-138°/0,5		1,4547	1,127	75
158°/17		1,5711	0,987	76
	109°			113
	163°			105
	199°			106

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1 _ H. STOBBE, J. Prakt. chem., 1912, 86, 209-218
2 _ H. STOBBE et A. ROSENBURG, J. Prakt. chem., 1912, 86, 226-232.
3 _ G. STORK, Bull. Soc. chim., 1955, 256.
4 _ J. P. KEHLSTADT, Thèse Lyon, 1954.
5 _ E. BERGMANN et Coll. Organic Reactions, 1959, Vol. X, p. 179.
6 _ E. KNOEVENAGEL, Ber., 1898, 31, 797.
7 _ E. KNOEVENAGEL, Ber., 1902, 35, 392.
8 _ E. KNOEVENAGEL et R. WERNER, Ann. Chem., 1894, 281, 79
9 _ E. E. BLAISE et M. MAIRE, Bull. Soc. chim., 1908, 418.
10 _ J. DECOMBE, C. R. Acad. Sci., 1937, 205, 680.
11 _ E. KNOEVENAGEL, Ann. Chem., 1895, 288, 321.
12 _ G. N. WALKER, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 3664.
13 _ J. DREUX, Thèse Lyon, 1953
14 _ P. S. MAYURANATHAN, J. Indian Inst. Sci., 1933, 16A, 113-122.
Chem. Zbl., 1934, 240.
15 - J. B. EKELEY et M. S. CARPENTER, J. amer. chem. Soc., 1926, 48, 2375-2378.
16 - H. BEYER, W. LASSIG et G. SCHUDY, Ber., 1957, 90, 592-598.
17 _ E. KNOEVENAGEL et A. ERLER, Ber., 1903, 36, 2131.
18 _ H. E. UNGNADE et A. D. Mac LAREN, J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 118-122.
19 _ E. H. FARMER et D. A. SUTTON, J. Chem. Soc., 1946, 10-13.
20 _ H. E. UNGNADE et A. D. Mac LAREN, J. Org. Chem., 1945, 10, 29-33.
21 _ J. C. BARDHAN et R. N. ADHYA, J. Chem. Soc., 1956, 2179-2181.
22 _ A. W. CROSSLEY et N. RENOUF, J. Chem. Soc., 1911, 99, 1106.
23 _ V. M. NIKITIN, J. Appl. Chem. (U. R. S. S.), 1946, 19, 890-892.
Chem. Abstr., 1947, 41, 6550.
24 _ G. C. OPPENLANDER et A. R. DAY, J. Org. Chem., 1956, 21, 961-964.
25 _ R. ESCOURROU, Bull. Soc. Chim., 1926, 39, 1461-1470.
26 _ H. H. GUNTHARD, C. F. SEIDEL et L. RUZICKA, Helv. Chim. Acta, 35, 2005-2007.
27 _ B. WILLHALM, U. STEINER et H. SCHINZ, Helv. Chim. Acta, 1958, 41, 1359-1368.

28 - R. ESCOURROU, Thèse Lyon, 1922
29 - E.A. JOHNSON, J. Chem. Soc., 1957, 4155-4156.
30 - K. ADLER et Coll., Ann. Chem., 1954, 586, 110-137.
31 - K. ADLER et Coll., Ann. Chem., 1954, 586, 138-146.
32 - W.C. WILDMAN, R. B. WILDMAN, W.T. NORTON et J.B. FINE, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1912-1915.
33 - I.R. SHERWOOD, W.F. SHORT et R. STANFIELD, J. Chem. Soc., 1932, 1832-1835.
34 - M. GOMBERG et J.C. PERNERT, J. amer. chem. Soc., 1926, 48, 1375.
35 - W.C. WILDMAN et R.B. WILDMAN, J. Org. chem., 1952, 17, 581-594.
36 - E. GHIGI, Ber., 1937, 70B, 2469-2478.
37 - W. ZERWECK et SCHUTZ, U.S. 2.280.504, 21/4 1942
Chem. Abstr., 1942, 36, 5658.
38 - K. ADLER et HAYDN, Ann. Chem., 1950, 570, 212.
39 - W. WILSON et ZU-YOONG KYI, J. Chem. Soc., 1952, 1321-1326.
40 - F.C. NOVELLO, M.E. CHRISTY et J.M. SPRAGUE, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1330-1334.
41 - E. KNOEVENAGEL et H. VIETH, Ann. Chem., 1894, 281, 70.
42 - P. JACOBSON, Ann. Chem., 1922, 427, 142-221.
43 - H. MEERWEIN, H. ADAMS et H. BUCHLOCH, Ber., 1944, 77B, 227-234.
44 - G.H. BEAVEN et E.A. JOHNSON, Spectrochimica Acta, 1959, 14, 80.
45 - M.N. TILICHENKO et V.A. POPOVA, Zhur. Obschei Khim., 1953 ; 23, 118-121. Chem. Abstr., 1954, 48, 637.
46 - C.L. STEVENS et B.V. ETTLING, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 5412-5414
47 - A.Y. YAKUBOVITCH, V.V. RAZUMOVSKII et I.N. BELYAEVA, Zhur. Obschei Khim., 1958, 28, 680-682 ; Chem. Abstr., 1958, 52, 17. 159
48 - E.C. DODDS, R.L. HUANG, W. LAWSON et R. ROBINSON, Proc. Roy. Soc., 1953, B 140, 470-497. Chem. Abstr., 1955, 49, 8212.
49 - M.V. IONESCU et O.G. POPESCU, Bull. Soc. chim., 1932, 51, 1215-1231.
50 - R. CORNUBERT et Coll., Bull. Soc. chim., (5), 1935, 2, 195-200.
51 - R.A. BARNES, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3004-3008.
52 - J. BOUGAULT, E. CATTELAIN et P. CHABRIER, Bull. Soc. chim., 1940, 7, 781.
53 - E. BERGMANN, R. IKAN et H. WEILER-FEILCHENFELD, Bull. Soc. chim., 1957, 290-295.
54 - H. VITTENET, Bull. Soc. chim., (3), 1899, 21, 957.
55 - V. GRIGNARD et M. FLUCHAIRE, Ann. Chim., (10), 1928, 9, 10.
56 - E.K. WEISBURGER et J.H. WEISBURGER, J. Org. Chem., 1958, 23, 1193-1198.
57 - M. METAYER et N. EPINAY, C.R. Acad. Sci., 1948, 226, 1095-1097.
58 - H. MIDORIKAWA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, 131-133.
Chem. Abstr., 1956, 50, 244.
59 - Organic Syntheses, 1938, 17, 86.
60 - G. DARZENS, C.R. Acad. Sci., 1929, 189, 767.
61 - E. KNOEVENAGEL et O. JAGER, Ber., 1921, 54 B, 1722 - 1730.
62 - J.B. SENDERENS, Bull. Soc. chim., (4), 1910, 7, 655.
63 - R.B. WOODWARD, F. SONDHEIMER, D. TAUB, K. HEUSSLER et W.M. Mc LAMORE, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 4223.
64 - S. ARCHER, W.B. DICKINSON et M.J. UNSER, J. org. Chem., 1959, 22, 92-

65 - W. T. READ, J. amer. chem. Soc., 1922, 44, 1751.
66 - E. E. BLAISE et M. MONTAGNE, C. R. Acad. Sci., 1925, 180, 1760.
67 - A. PERES de CARVALHO, Ann. Chim., (11), 1935, 4, 449-522.
68 - I. L. FINAR, J. chem. Soc., 1961, 674.
69 - P. BRISON, Thèse Lyon, 1961.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I :	
Mécanismes et Bibliographie	3
CHAPITRE II :	
Partie théorique	
I - Condensation avec la méthyléthylcétone	15
II - Condensation avec la méthylbenzylcétone	30
III - Condensation avec la propiophénone	44
IV - Condensation avec la phénylbenzylcétone	50
V - Conclusion	53
CHAPITRE III :	
Partie expérimentale	
I - Modes opératoires généraux	59
II - Méthyléthylcétone	61
III - Méthylbenzylcétone	81
IV - Propiophénone	114
V - Phénylbenzylcétone	123
CONCLUSION	131
SPECTRES INFRAROUGES	133
LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX	141
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	151

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

"REACTIONS SECONDAIRES LORS DE LA REDUCTION DES CETONES PAR L'ISOPROPYLATE D'ALUMINIUM"

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE
J. CHOPIN
J. DREUX

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Pour le Doyen :

l'Assesseur :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 23 Septembre 1961

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS